BENEMÉRITA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

USO DE LA ECUACIÓN DE PENG-ROBINSON MODIFICADA PARA PREDECIR EQUILIBRIO DE FASES DE MEZCLAS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

GUSTAVO YÉRED RAMÍREZ MORALES

DIRECTOR DE TESIS:

DR. CRESCENCIO OCTAVIO OLIVARES XOMETL

CODIRECTOR DE TESIS:

DRA. PAULINA ARELLANES LOZADA

PUEBLA, PUEBLA **OCTUBRE 2022**

Dedicatoria

Este trabajo es la culminación de un ciclo de esfuerzos a lo largo de mi carrera universitaria y es el premio a la perseverancia y dedicación, por lo que con mucho cariño quiero dedicarlo a mi abuelito, el Sr. Pablo Morales Hernández (†), persona ejemplar a lo largo de su vida, siendo parte muy importante en mi formación como persona y de quién aprendí a nunca bajar la guardia a pesar de todas las adversidades y siempre trabajar hasta el último día de la vida.

De igual manera quiero dedicarlo a mi familia, en especial a mis padres, Marco Antonio y Cecilia, por haberme apoyado desde el inicio de mi educación hasta conseguir llegar a este punto, por todos esos esfuerzos que han hecho, por su amor, por sus consejos y por siempre estar ahí.

A mis hermanos, Michelle, Danna y Marco por todos sus aportes positivos, por su amor, apoyo incondicional y confianza en mí. A pesar de tener momentos malos, hemos sabido estar en unión y lograr ser siempre solidarios entre nosotros.

A mis abuelitos, Juan (†) y Marina (†) que se adelantaron en el camino de la vida hace un año, antes de poder verme graduado, un abrazo hasta el cielo. Y a mi abuelita Alejandra, persona trabajadora de toda la vida hasta la fecha y de quién he aprendido mucho por su gran valentía y coraje.

Asimismo, se lo dedico a mi novia Tania, quién desde que la conocí ha sido mi impulso muchas veces y parte importante para dar comienzo a la elaboración de este trabajo. No fue fácil, pero siempre fuiste muy motivadora y me decías que yo podría hacerlo. Gracias por todo mi amor, estoy muy orgulloso de ti y por esa razón este logro también es tuyo.

Agradecimientos

Agradezco a Dios en primer lugar por haberme dado la vida, por su amor y bondad y ayudarme a marcar el camino que habría de seguir acompañándome en cada paso que doy, por guiarme espiritualmente en cada una de las pruebas que se me han presentado, darme cuenta de mis fallas y errores para ser mejorar cada día y crecer como persona en diversos ámbitos.

De igual manera agradezco a mis padres y hermanos por ser ese pilar importante en mi vida, por todo el apoyo recibido para mi educación, por sus desvelos, por su trabajo, por todas los valores, principios y enseñanzas que ayudaron a formarme como persona y profesionista.

También quiero agradecer a mi novia por haberse convertido en mi mejor amiga durante más de la mitad de la carrera, por todos sus consejos de vida, además de ser mi fuente de inspiración muchas veces y sacar siempre lo mejor de mí.

Igualmente agradezco a cada uno de los docentes que participaron en mi formación universitaria, por todos sus conocimientos y habilidades compartidas dentro y fuera del aula, en especial agradezco a mis asesores de tesis el Dr. Octavio Olivares Xometl y la Dra. Paulina Arellanes Lozada porque a pesar de la contingencia sanitaria buscaron la manera de que pudiera realizar un trabajo de investigación, además por todos sus conocimientos y apoyo durante la realización de este trabajo de tesis.

Por último, agradezco a todos mis amigos que hice dentro de la facultad por ser cómplices en cada tarea, cada proyecto y examen, algunos se quedaron en el camino, pero la mayoría logramos el sueño anhelado de poder llamarnos ingenieros químicos, gracias por todas esas aventuras y experiencias que vivimos juntos durante nuestra estancia universitaria.

Resumen

En este trabajo se realizó la investigación bibliográfica de algunas de las más importantes ecuaciones de estado haciendo énfasis en la ecuación cúbica de Peng-Robinson y en algunas de las modificaciones que ha sufrido. Se usó la ecuación de Peng-Robinson (PR) y Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) para predecir los factores de compresibilidad en fase vapor y fase líquida (Z_v y Z_l) por medio del método de Cardano para el sistema Benceno-Tolueno, usando las reglas de mezclado de Van der Waals (VDW) y Wong Sandler (WS) que utiliza el modelo NRTL para el cálculo de la energía libre de Gibbs de exceso (G^E) a condiciones ideales de 333.15 K y 353.15 K en un rango de presiones de 0.183-0.52 bar y 0.385-1.005 bar, respectivamente, se calcularon las densidades en ambas fases y las fracciones de vapor. Los datos experimentales se obtuvieron de valores reportados por Lee et.al. en 2009.

De igual manera se estimaron los factores Z_v y Z_l para el sistema Benceno-Tolueno a presión constante de 35 bar en el rango de temperaturas de 534.997-581.533 K, y temperatura constante de 500 K en un intervalo de presiones de 11.34-21.64 bar por medio de las ecuaciones de PR y PRSV usando las reglas de VDW, se calcularon sus fracciones de vapor usando los coeficientes de fugacidad y se estimó la G^E. Todos los cálculos realizados se hicieron por medio de un algoritmo de programación usando el software Python versión 2.7.

Abstract

In this work, the bibliographical research of some of the most important equations of state was carried out, emphasizing the cubic Peng-Robinson equation and some of the modifications it has undergone. The Peng-Robinson (PR) and Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) equations were used to predict the compressibility factors in the vapor and liquid phases (Z_v y Z_l) by means of the Cardano method for the Benzene- Toluene, using the Van der Waals (VDW) and Wong Sandler (WS) mixing rules that use the NRTL model to calculate the excess Gibbs free energy (G^E) at ideal conditions of 333.15 K and 353.15 K in a pressure range of 0.183-0.52 bar and 0.385-1.005 bar, respectively, the densities in both phases and the vapor fractions were calculated. Experimental data were obtained from values reported by Lee et.al. in 2009.

In the same way, the factors Z_v y Z_l were estimated for the Benzene-Toluene system at a constant pressure of 35 bar in the temperature range of 534.997-581.533 K, and a constant temperature of 500 K in a pressure range of 11.34-21.64 bar by means of the PR and PRSV equations using the VDW rules, their vapor fractions were calculated using the fugacity coefficients and the G^E was estimated. All calculations performed were done by means of a programming algorithm using Python software version 2.7.

Índice

Dedicatoria ii
Agradecimientos iii
Resumen iv
Abstract v
Índice de figuras viii
Índice de tablas ix
Nomenclatura x
Introducción 1
Capítulo I. 2
Antecedentes 2
Ecuaciones de estado 5
Ecuación de estado del Gas ideal 6
Ecuaciones Viriales 7
Ecuación de Van der Waals 8
Ecuación de Clausius 9
Ecuación de Beattie-Bridgeman 10
Ecuación de Redlich-Kwong 10
Ecuación de Soave-Redlich-Kwong 11
Ecuación de Peng-Robinson 12
Modificaciones de la ecuación de Peng-Robinson 14
Ecuación de estado de Peng-Robinson-Peneloux 15
Ecuación de estado de Peng-Robinson- Mathias 15
Ecuación de estado de Peng–Robinson–Stryjek–Vera 16
Ecuación de estado de Peng-Robinson-Melhem 16
Ecuación de Peng-Robinson-Thorwart-Daubert 16
Reglas de Mezclado 17
Reglas de mezclado de Van der Waals 17
Reglas de mezclado de Huron-Vidal 18
Reglas de mezclado de Wong-Sandler 19
Parámetros de interacción 19
Equilibrio Líquido-Vapor 20
Regla de las fases 20
Potencial químico 20

Fugacidad y coeficiente de fugacidad 21
Equilibrio líquido-vapor a partir de ecuaciones de estado 21
Coeficientes de actividad 23
Ecuación NRTL 23
Ecuación UNIQUAC 24
Método de Cardano 25
Capítulo II 27
Metodología 27
Reglas de mezclado 29
- Mezcla binaria con PR/VDW 30
- Mezcla binaria con PRSV/VDW 30
- Mezcla binaria con PR/WS 31
- Mezcla binaria con PRSV/WS 32

Cálculo del coeficiente de fugacidad por medio del medio de los factores de compresibilidad 32
Algoritmo de resolución 33
Base de datos 40
Capítulo III. 42
Resultados y discusión 42
Comportamiento de los factores de compresibilidad ($\boldsymbol{Z_v}$ y $\boldsymbol{Z_l}$), densidades ($\boldsymbol{\rho_v}$ y $\boldsymbol{\rho_l}$) y diagrama $\boldsymbol{P-x-y}$ a presiones bajas (T=cte) 43
Comportamiento de los factores de compresibilidad ($\boldsymbol{Z_v}$ y $\boldsymbol{Z_l}$) y diagramas $\boldsymbol{T-x-y}$ y $\boldsymbol{P-x-y}$ a presiones y temperaturas moderadas 51
Conclusiones 58
Referencias 59
Anexo A 62
Desarrollo algebraico de las reglas de mezclado 62
Anexo B 66
Códigos de programación 66

Índice de figuras

Figura 1. Diagrama PT de una sustancia pura. 4

Figura 2. Diagramas PV para una sustancia pura. a) Se muestran las regiones sólida, líquida y gaseosa. b) Muestra las tres zonas con isotermas. 5

Figura 3. Isoterma de un fluido para T<Tc en un diagrama PV 22

Figura 4. Equilibrio líquido-vapor represando por dos isotermas en un diagrama PV a la misma temperatura. 23

Figura 5. Algoritmo de cálculo del método de Cardano para compuestos puros y mezcla binaria. . 34

Figura 6. Gráfico comparativo de Z_v para el sistema Benceno-Tolueno a 333.15 K. 45

Figura 7. Gráfico comparativo de Z_l para el sistema Benceno-Tolueno a 333.15 K. 45

Figura 8. Gráfico comparativo de Z_v para el sistema Benceno-Tolueno a 353.15 K. 46

Figura 9. Gráfico comparativo de Z_l para el sistema Benceno-Tolueno a 353.15 K. 46

Figura 10. Gráfico comparativo de densidad en fase vapor para el sistema Benceno-Tolueno a 333.15 K. 48

Figura 11. Gráfico comparativo de densidad en fase líquida para el sistema Benceno-Tolueno a 333.15 K. 48

Figura 12. Gráfico comparativo de densidad en fase vapor para el sistema Benceno-Tolueno a 353.15 K. 49

Figura 13. Gráfico comparativo de densidad en fase líquida para el sistema Benceno-Tolueno a 353.15 K. 49

Figura 14. Diagrama P-x-y del sistema Benceno-Tolueno a 333.15 K (abajo) y 353.15 K (arriba). 51

Figura 15. Gráfico comparativo de Z_v para el sistema Benceno-Tolueno a 35 bar. 52

Figura 16. Gráfico comparativo de Z_l para el sistema Benceno-Tolueno a 35 bar. 53

Figura 17. Diagrama T-x-y del sistema Benceno-Tolueno a 35 bar. 54

Figura 18. Gráfico comparativo de Z_v para el sistema Benceno-Tolueno a 500 K. 55

Figura 19. Gráfico comparativo de Z_l para el sistema Benceno-Tolueno a 500 K. 55

Figura 20. Diagrama P-x-y del sistema Benceno-Tolueno a 500 K. 56

Figura 21. Energía de exceso de Gibbs del sistema Benceno-Tolueno a 35 bar y 500 K. 57

Índice de tablas

Tabla 1. Parámetros de interacción binaria. 19

Tabla 2. Ecuaciones propuestas para cálculo de ELV..... 29

Tabla 3. Resultados obtenidos con el algoritmo de Cardano para n-butano..... 35

Tabla 4. Resultados obtenidos con Cardano para propileno, respecto a los valores obtenidos del Walas..... 35

Tabla 5. Resultado obtenido con Cardano para mezcla binaria (dióxido de carbono y propileno) respecto a valores del Walas..... 36

Tabla 6. Resultados de Z_v y Z_l para mezcla Propileno + isobutano. 36

Tabla 7. Resultados de coeficientes de fugacidad para mezcla Propileno + isobutano..... 37

Tabla 8. Datos experimentales de ELV de la mezcla benceno + tolueno a 333.15 y 353.15 K. [29] 38

Tabla 9. Datos de ELV de la mezcla benceno + tolueno a 35 bar. 39

Tabla 10. Datos de ELV de la mezcla benceno + tolueno a 500 K..... 39

Tabla 11. Propiedades críticas de compuestos químicos [4]. 40

Tabla 12. Valores de parámetros m_1 de compuestos puros para la ecuación de PRSV [30]]. 40

Tabla 13. Constantes de Antoine para presiones de vapor (kPa) en especies puras [4]. 41

Tabla 14. Parámetros de interacción binaria para NRTL y K_{ij} de la mezcla Benceno-Tolueno. 41

Tabla 15. Error promedio entre densidades calculadas y experimentales del sistema Benceno-Tolueno a 333.15 y 353.15 K. 50

Tabla 16. Datos de ELV para el sistema Benceno-Tolueno estimados con PR/VDW y PRSV/VDW a 35 bar. 54

Tabla 17. Datos de ELV para el sistema Benceno-Tolueno estimados con PR/VDW y PRSV/VDW a 550 K. 56

Nomenclatura

A	Parámetro en ecuación de PR y PRSV de la mezcla
	Constante de Antoine
A_0	Constante de la ecuación de Beattie-Bridgeman
A_i	Parámetro en ecuación de PR y PRSV del componente i
A_{ij}	Parámetro cruzado en ecuación de PR y PRSV
a	Parámetro en ecuaciones de estado cúbicas (Fuerzas intermoleculares)
a_i	Coeficientes método de Cardano
B	Parámetro en ecuación de PR y PRSV de la mezcla
	Constante de Antoine
B_0	Constante de la ecuación de Beattie-Bridgeman
B_i	Parámetro en ecuación de PR y PRSV del componente i
B'	Segundo coeficiente virial, expansión en presiones
b	Parámetro en ecuaciones de estado cúbicas (Covolumen)
b_i	Constantes método de Cardano
C	Constante de Antoine
C'	Tercer coeficiente virial, expansión en presiones
C_w	Término en la regla de mezclado de Wong-Sandler para PR y PRSV
c	Parámetro ajustable en la ecuación de Clausius
D	Término en la regla de mezclado de Wong-Sandler
D'	Cuarto coeficiente virial, expansión en presiones
d	Discriminante en método de Cardano
F	Número de grados de libertad
f	Fugacidad
f_i^l	Fugacidad del componente i en la fase líquida
f_i^v	Fugacidad del componente i en la fase vapor
$\hat{f}$	Fugacidad de la especie en solución
G	Energía libre de Gibbs
g^E	Energía de exceso molar de Gibbs
g_{ij}	Parámetros binarios del modelo NRTL
g_{ji}	
k_{ij}	Parámetro de interacción binaria
$\overline{M_l}$	Peso molecular promedio de la fase líquida
$\overline{M_v}$	Peso molecular promedio de la fase vapor
m	Parámetro ajustable en ecuaciones de estado
N	Número de componentes
P	Presión
P^{sat}	Presión de saturación
P_A	Término de presión de atracción
P_R	Término de presión de repulsión
P_r	Presión reducida
P_c	Presión crítica
p	Término de la ecuación de Cardano

Q	Término en la regla de mezclado de Wong-Sandler
q	Término de la ecuación de Cardano
R	Constante de los gases
s	Entropía molar
T	Temperatura
T_r	Temperatura reducida
T_c	Temperatura crítica
v	Volumen molar
v^l	Volumen molar en fase líquida
v^v	Volumen molar en fase vapor
v_c	Volumen molar crítico
$\tilde{v}$	Volumen modificado de Peneloux
x_i	Fracción molar en la fase líquida del componente i
	Constantes método de Cardano
x_0	Solución método de Cardano
x_k	Solución método de Cardano
y_i	Fracción molar en la fase vapor del componente i
Z	Factor de compresión
	Término en las ecuaciones de PR y PRSV en su forma cúbica
Z_c	Factor de compresión crítico

Símbolos griegos

α	Función alfa
γ	Coeficiente de actividad
θ	Fracciones de superficie
θ'	
μ	Potencial químico
π	Número de fases
ρ^l	Densidad de la fase líquida
ρ^v	Densidad de la fase vapor
τ_{ij}	Parámetros binarios del modelo NRTL
τ_{ji}	
Φ^*	Fracción de segmentos
ϕ	Coeficiente de fugacidad
	Término en la solución de Cardano.
ϕ_{li}	Coeficiente de fugacidad en la fase líquida del componente i
ϕ_{vi}	Coeficiente de fugacidad en la fase vapor del componente i
ω	Factor acéntrico de Pitzer

Introducción

El siguiente trabajo tiene como finalidad exponer el uso de las ecuaciones cubicas de estado de PR y PRSV como una herramienta fácil de usar para predecir el equilibrio liquido-vapor (ELV) en sistemas no polares como Benceno-Tolueno, con el objetivo de conocer la aplicabilidad de estas ecuaciones en este tipo de sistemas.

La estimación del comportamiento de fase de equilibrio de mezclas complejas ha sido un problema importante dentro del diseño de los procesos químicos, y durante varias décadas diversas investigaciones de ingeniería química han tratado de darle solución [1]. Hoy en día al contar con diversos modelos conocidos como ecuaciones de estado como la de PR y PRSV se puede predecir el equilibrio termodinámico de sustancias puras y mezclas.

Debido al amplio rango de temperaturas y presiones a las cuales se llevan a cabo muchos de los procesos químicos, la comprensión del comportamiento de este tipo de mezclas complejas de fases en equilibrio es un problema en el diseño de procesos químicos. Por lo que para la determinación de las propiedades y composiciones de las especies que conforman mezclas complejas de fases en equilibrio se aplica una ecuación de estado, pues este es el aspecto más importante dentro del diseño y simulación de procesos. Por esta razón, en las últimas tres décadas existen diversos estudios de ingeniería química que explican el comportamiento de fases en equilibrio a través de ecuaciones de estado [2]. Algunas ventajas de la utilización de estas ecuaciones para cálculos de fases en equilibrio son las siguientes: pueden usarse en un amplio rango de temperatura y presión; pueden aplicarse a mezclas de diversos componentes desde gases ligeros a líquidos pesados; y pueden usarse para calcular equilibrio vapor-líquido, líquido-líquido y fases de fluidos supercríticos.

La importancia de estudiar estas ecuaciones aplicadas a este tipo de sistemas no polares radica a que industrialmente diversos procesos involucran más de una fase, principalmente la fase líquida y vapor.

Capítulo I.
Antecedentes

La función principal en la ingeniería química es llevar a cabo el desarrollo y optimización de procesos; donde tiene lugar cambios físicos o químicos. Además de tener la capacidad de operar y proponer opciones de mejora para dichos procesos. Para ello, es necesario conocimientos sólidos en diferentes áreas, entre las que destaca la termodinámica, ya que es la base del diseño de procesos. La termodinámica es una herramienta analítica teórica y práctica que interpreta fenómenos naturales desde el punto de vista de las relaciones de materia y energía [3].

El término termodinámica es una palabra resultante de la combinación de dos vocablos griegos, termo que quiere decir calor y dinamos que significa fuerza, el primero en acuñar dicha palabra fue Lord Kelvin en 1850. La Termodinámica tiene como objetivo primordial el análisis y estudio de las distintas formas de energía y como esta interactúa en un sistema, además de sus propiedades. El papel de la ingeniería química en la industria, no se puede imaginar, sin tener en cuenta que para toda transformación sufrida de la materia se requiere energía; esta ciencia tiene una gran importancia dentro de muchas ramas ingenieriles. Ejemplo de esto es en la industria petrolera, donde en cada etapa de la transformación del crudo se ocupan diferentes etapas, y se obtienen productos ya sean puros o mezclas, siendo fundamental conocer sus propiedades como presión, temperatura, volumen, etc.

Por lo anterior, existe la necesidad de contar con modelos termodinámicos capaces de calcular estas propiedades con mayor precisión incluyendo presión de vapor, propiedades críticas y en fase de equilibrio. Al existir gran cantidad de modelos termodinámicos para el cálculo de propiedades, existen dos ecuaciones cúbicas de estado capaces de describir perfectamente el comportamiento de las mezclas y en los componentes puros: la de Peng-Robinson y la de Soave-Redlich-Kwong [4]. Sin embargo, para poder llegar al desarrollo de estos modelos termodinámicos que ayudan a predecir cada una de las propiedades termodinámicas, es necesario comenzar por el comportamiento de Presión-Volumen-Temperatura de una sustancia pura.

Dentro de un diagrama P vs T de una sustancia pura, podemos distinguir los elementos principales que se muestran en la Figura 1, como son las regiones sólida, líquida y de vapor, cada región separada por una curva que delimita las regiones, donde es posible

que a determinada presión y temperatura coexistan las dos fases; como son la curva de sublimación que separa la fase sólida del gas, la línea de fusión que separa las regiones de sólido y líquido y la curva de vaporización que separa las fases líquida y gaseosa. Además, podemos observar dos puntos importantes que son el punto triple y el punto crítico; el primero se refiere al estado termodinámico en el que las tres fases pueden coexistir en un equilibrio; y el segundo se ubica en las coordenadas máximas de presión y temperatura donde una sustancia pura puede existir en equilibrio vapor/líquido, mejor conocidas como presión critica (P_c) y temperatura crítica (T_c). Los estados termodinámicos, más allá de estos puntos críticos, se conocen como región de fluido, debido a que más allá del punto crítico ningún proceso puede iniciarse [5].

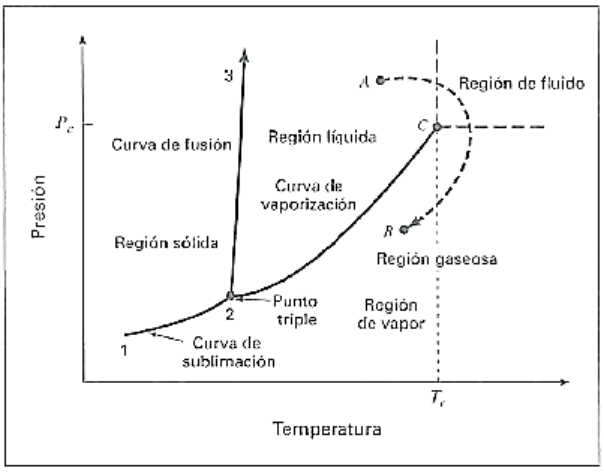

Figura 1. Diagrama PT de una sustancia pura.

La Figura 2 muestra los diagramas PV para el estudio de un compuesto puro. En el diagrama PV mostrado en la Figura 2, existen fronteras, a su vez, serán regiones donde dos fases (sólido/líquido, sólido/vapor y líquido/vapor) coexisten en equilibrio. Estas regiones están separadas por curvas limítrofes que representan fases únicas, cuyas cantidades relativas determinan los volúmenes molares (o específicos) en puntos intermedios. Aquí, el punto triple de la Figura 1 es una línea horizontal, donde coexisten las tres fases a una sola temperatura y presión [5].

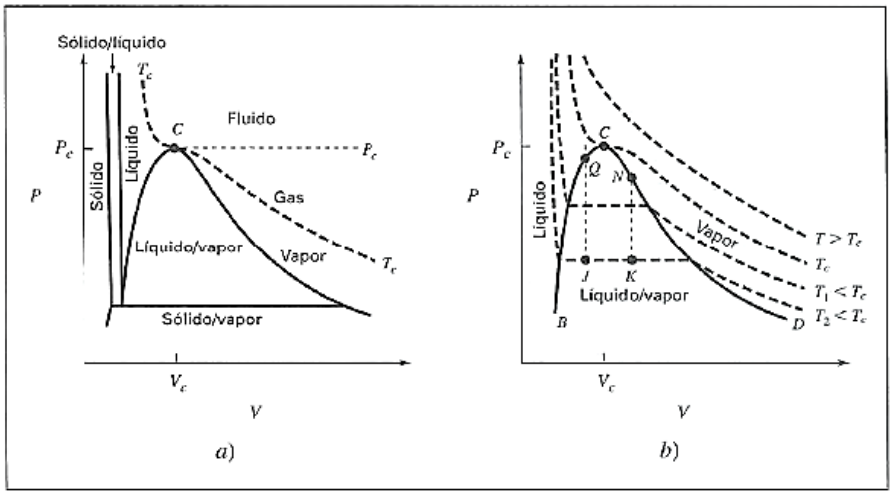

Figura 2. Diagramas PV para una sustancia pura. a) Se muestran las regiones sólida, líquida y gaseosa. b) Muestra las tres zonas con isotermas.

Ecuaciones de estado

Las ecuaciones de estado desempeñan un rol muy importante para la rama de la ingeniería química, ya que contienen gran relevancia en el análisis y estudio del equilibrio de fases. En sus inicios las ecuaciones de estado eran utilizadas solo para componentes puros, fue hasta el desarrollo de la ecuación de Soave y Peng-Robinson que se aplicaron en mezclas de componentes no polares. Para conocer las propiedades de un gas, se puede recurrir a dos métodos: buscar en tablas reportadas en literatura, de acuerdo con datos experimentales ya realizados, sin embargo, no siempre es posible encontrar propiedades a condiciones específicas para cualquier compuesto o mezcla; y el uso de ecuaciones de estado. Es por ello, que cualquier ecuación que relacione la presión, la temperatura y el volumen específico de una sustancia se denomina ecuación de estado. Las relaciones de propiedades que comprenden a otras, pertenecientes a una sustancia que se halla en estados de equilibrio, también se conocen como ecuaciones de estado [6].

Ecuación de estado del Gas ideal

Existen muchas ecuaciones de estado, unas más precisas que otras, y la más sencilla de todas es la que se basa en la idealidad de un gas. La ecuación del gas ideal predice el comportamiento P-V-T de los gases, sin embargo, a pesar de tener buen grado de exactitud esta queda limitada en un rango de bajas presiones y temperaturas altas, es decir la ecuación del gas ideal queda restringida para su aplicación en gases reales [5].

El origen de la ecuación del gas ideal es resultado de los estudios de Robert Boyle, donde demostró que la presión de los gases es inversamente proporcional a su volumen, posteriormente Charles y Gay-Lussac retomaron sus estudios y concluyeron que a presiones bajas el volumen de un gas es proporcional a su temperatura. Con estas afirmaciones nació la ecuación del gas ideal que se muestra en la ecuación 1:

$$PV = RT \tag{1}$$

La constante R es distinta para cada gas y se obtiene dividiendo la constante universal de los gases (8.31447 kJ/kmol K), según el sistema internacional, entre la masa molar del gas en cuestión. Cada gas que obedece este modelo matemático se le conoce como ideal, donde la consideración teórica implica que no influyen fuerzas intermoleculares; y los cambios de energía interna son únicamente función de la temperatura y no de la presión.

El rango de aceptación para que un gas sea considerado como ideal es muy estrecho, el comportamiento de la idealidad empieza a diferir cerca de la región de saturación y el punto crítico. Para este tipo de desviaciones se toma en cuenta una propiedad termodinámica que es el factor de compresibilidad (Z), representado en las ecuaciones 2 y 3.

$$Z = \frac{PV}{RT} \tag{2}$$

$$Z = \frac{v_{actual}}{v_{ideal}} \tag{3}$$

Otra forma de expresar el factor de compresibilidad es el cociente del volumen actual (v_{actual}) sobre el volumen ideal (v_{ideal}) como lo muestra la ecuación 3, para gases ideales el factor de compresibilidad será siempre 1, mientras que para los gases reales diferirá de la unidad [5]. Es bien conocido que los gases se comportan de manera diferente a condiciones

específicas, sin embargo, a temperaturas y presiones normalizadas tienen un comportamiento muy parecido, lo que deriva, a que el factor de compresibilidad sea prácticamente el mismo para todos los gases a presiones y temperaturas reducidas, ecuaciones 4 y 5:

$$T_r = \frac{T}{T_c} \tag{4}$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} \tag{5}$$

Lo anterior se conoce como el principio de los estados correspondientes que se enuncia así: "Todos los fluidos, cuando se les compara con la misma temperatura y presión reducidas (T_r y P_r, respectivamente), tienen aproximadamente el mismo factor de compresibilidad y todos se desvían del comportamiento del gas ideal casi al mismo grado" [5].

Ecuaciones Viriales

Las ecuaciones de estado que se expresan en forma de serie de potencias se conocen como ecuaciones de estado viriales, como se muestra en la ecuación 6 [5].

$$PV = a + bP + cP^2 + \ ... \tag{6}$$

si b $\equiv aB'$, c $\equiv aC'$, etc.

La ecuación 6 se convierte en la ecuación 7 y queda ordenada de la siguiente manera:

$$PV = a(1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \ ...) \tag{7}$$

En principio, el lado derecho de la ecuación 7 es una serie infinita. De cualquier modo, en la práctica se emplea un número finito de términos. De hecho, la información PVT muestra que a presiones bajas el truncamiento después de dos términos con frecuencia proporciona resultados satisfactorios [5].

Los términos de la ecuación se conocen como coeficientes viriales, los cuales son determinados de forma teórica o experimental, y en la que podemos notar que, si la presión

tiende a cero, los coeficientes desaparecerían y la ecuación quedaría reducida a la ecuación del gas ideal [5].

Para análisis de sistemas multicomponentes y multifásicos en mezclas reales las ecuaciones más simples son las cúbicas que son capaces de representar volúmenes de vapor y líquido a bajas temperaturas, lo cual es muy necesario para aplicar estos modelos al cálculo de equilibrio líquido-vapor [7]. Algunas de las más utilizadas son las siguientes.

Ecuación de Van der Waals

Debido a la simplicidad de la ecuación del gas ideal, su aplicación a procesos reales es muy reducido, propiciando la búsqueda de nuevos modelos matemáticos, que representen de manera más precisa y sin ninguna limitación el comportamiento de los componentes. De esta manera comienza el desarrollo de las ecuaciones cúbicas de estado, las cuales son capaces de predecir el comportamiento de un gas, aunado a poder representar de manera acertada el comportamiento líquido-vapor [8].

Las ecuaciones cúbicas de estado toman como base la ecuación de Van der Waals propuesta en 1873, cuyo aporte era poder representar la coexistencia líquido-vapor [9].

En 1873 el físico holandés Johannes Diderik Van der Waals, publicó su tesis doctoral "La continuidad del estado gaseoso y líquido" en la cual explicó el comportamiento de un gas real, en la que afirmaba el tamaño finito de las moléculas y las fuerzas de interacción atractivas entre las mismas. La ecuación de Van der Waals se define de la siguiente manera:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \tag{8}$$

La ecuación 8 incluye el término a y b, donde $\frac{a}{v^2}$ representa las fuerzas intermoleculares del gas y el término b el volumen ocupado por este gas; son dos constantes positivas que al tomar el valor de cero la ecuación recuperaría la forma del gas ideal. La determinación de los dos parámetros a y b, se obtienen al observar que la primera y segunda derivada de la presión con respecto del volumen en el punto crítico debe ser igual a cero,

como se muestra en la ecuación 9 y 10. Resolviendo cada ecuación se obtienen los parámetros en función de la temperatura y presión crítica en las ecuaciones 11 y 12.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{Tc=Cte} = 0 \tag{9}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{Tc=Cte} = 0 \tag{10}$$

$$a = \frac{27\ R^2\ T_c^2}{64\ P_c} \tag{11}$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \tag{12}$$

Una característica más de las ecuaciones cúbicas de estado es que cada una predice un factor crítico de compresibilidad (Z_c); que es constante para cualquier gas del que se requiera analizar su comportamiento, para el caso de Van der Waals es Z_c=3/8. Esta ecuación al igual que la del gas ideal tiene ciertas limitaciones, que con el pasar de los años se fueron corrigiendo, para elaborar nuevos modelos termodinámicos. Sin embargo, muchas derivan de Van der Waals al ser la primera en intentar explicar la no idealidad de los gases y el comportamiento líquido-vapor.

Ecuación de Clausius

En 1880 Clausius observó que a bajas temperaturas se formaban agrupaciones de moléculas en los gases donde las fuerzas de atracción eran más grandes. Propuso un término dependiente de la temperatura ya que la ecuación de Van der Waals no lo proponía. Este tercer parámetro empírico ajustable hace que el factor de compresión critico no sea constante y al igual que con la ecuación de Van der Waals se calculan a, b y c con las ecuaciones 13 – 16 con las propiedades críticas [10].

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T(v+c^2)} \tag{13}$$

$$a = v_c - \frac{RT_c}{4P_c} \tag{14}$$

$$b = \frac{3RT_c}{8P_c} - v_c \tag{15}$$

$$c = \frac{27R^2T_c^3}{64P_c} \tag{16}$$

Ecuación de Beattie-Bridgeman

Esta ecuación de estado fue propuesta en 1929 y está basada en 5 constantes que se determinaron de manera experimental (ecuación 17). Se sabe que la ecuación de Beattie-Bridgeman es razonablemente precisa para densidades de hasta 0.8 ρ_C, donde ρ_C es la densidad de la sustancia en el punto crítico [6].

$$P = \frac{RT}{v^2}\left(1 - \frac{c}{vT^3}\right)(v + B) - \frac{A}{v^2} \tag{17}$$

donde

$$A = A_0 + \left(1 - \frac{a}{v}\right) \tag{18}$$

$$B = B_0 + \left(1 - \frac{b}{v}\right) \tag{19}$$

Ecuación de Redlich-Kwong

El modelo de Redlich-Kwong marca una diferencia importante en el uso de ecuaciones de estado dentro de la ingeniería química, porque a partir de 1949, año en que Otto Redlich y Joseph Kwong proponen su modelo (ecuación 20) comienza el desarrollo de numerosas ecuaciones cúbicas de estado modernas. Esta ecuación fue en su momento el modelo más importante de la modificación de Van der Waals.

$$P = \frac{RT}{v - b}\left(\frac{a}{T^{0.5}v(v + b)}\right) \tag{20}$$

Para sustancias puras los parámetros a y b se expresan de manera general como:

$$a = 0.4278\frac{R^2T_c^{2.5}}{P_c} \tag{21}$$

$$b = 0.0867 \frac{RT_c}{P_c} \tag{22}$$

Se ha utilizado la ecuación de Redlich-Kwong para calcular entalpías en fase gaseosa para gran variedad de sustancias, muchas de las cuales son polares y no simétricas y los resultados mostraron una mejora significativa respecto de Van der Waals [9].

La ecuación de estado de Redlich-Kwong se puede utilizar para mezclas aplicando reglas de mezcla a la ecuación de estado, también se ha demostrado que se podría obtener una buena mejora en la fugacidad de las mezclas de gases tratando los parámetros de interacción como parámetros empíricos [9].

Ecuación de Soave-Redlich-Kwong

En 1972 Soave propone una modificación a la ecuación de Soave-Redlich-Kwong (SRW) y fue la de reemplazar el término $\frac{a}{T^{0.5}}$ con un término más general dependiente de la temperatura a(T), tal como se muestra en la ecuación 23 [9].

$$P = \frac{RT}{v - b} \; \frac{a}{v(v + b)} \tag{23}$$

Los términos de los coeficientes a y b se pueden calcular como

$$a = a_c \alpha(T_r, \omega) = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r, \omega) \tag{24}$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \tag{25}$$

El término de la función alfa (α) es dependiente de la temperatura reducida y del factor acéntrico, que para una especie química pura está definido con respecto a su presión de vapor puesto que el logaritmo de la presión de vapor de un fluido puro es aproximadamente lineal en relación con el recíproco de la temperatura absoluta [5].

Para el caso de esta ecuación Soave definió la función alfa de la siguiente manera.

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \tag{26}$$

$$m = 0.480 + 1.57\,\omega - 0.176\,\omega^2 \tag{27}$$

Donde la función alfa es dependiente del parámetro m y de la temperatura reducida, a su vez, m es un parámetro ajustable que depende del factor acéntrico (ω) de cada componente.

La ecuación de SRK (Soave-Redlich-Kwong) da resultados satisfactorios en el cálculo del equilibrio líquido-vapor con componentes no polares y ligeramente no polares, sin embargo, tiene la misma falla que las demás ecuaciones cúbicas, cuando está sujeta a condiciones de restricciones en la isoterma crítica [11].

Ecuación de Peng-Robinson

Las ecuaciones semiempíricas de estado se expresan de manera general como la suma de dos términos de presión, uno de repulsión y uno de atracción como se muestra en la ecuación 28 [12].

$$P = P_R + P_A \tag{28}$$

Las ecuaciones de Van der Waals, Redlich-Kwong y Soave tienen el término de presión de repulsión expresado como

$$P_R = \frac{RT}{v - b} \tag{29}$$

La presión de atracción se define como

$$P_A = -\frac{a}{g(v)} \tag{30}$$

Donde g(v) es una función del volumen molar y la constante b que está relacionada con el tamaño de las esferas duras. El parámetro *a* puede considerarse una medida de la fuerza de atracción intermolecular [12].

Algunas de las ecuaciones más exitosas en los cálculos de equilibrio líquido-vapor de mezclas de fluidos, han sido la ecuación de estado de Soave y la de Peng-Robinson. Los principales cambios que ha sufrido esta ecuación son: modificaciones del término atractivo y la introducción de una dependencia de la temperatura del parámetro a(T) [1].

En 1976 Peng y Robinson desarrollaron una ecuación de dos parámetros de tercer grado con respecto al volumen, bajo las siguientes consideraciones [13].

1. Los parámetros deben ser expresados como funciones de P_c, T_c y el factor acéntrico ω de Pitzer.
2. Obtener una mejor aproximación de las propiedades en las proximidades del punto crítico, especialmente en la determinación de Z_c y la densidad de la fase líquida.
3. Las reglas de mezcla no deben de utilizar más de un parámetro de interacción binaria, y tiene que ser independiente de la temperatura, presión y composición.
4. Tiene que poder aplicarse a todos los cálculos de las propiedades termodinámicas de fluidos en procesamiento de gas natural.

La ecuación planteada por Peng y Robinson fue una modificación de la de Soave y es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{v-b}\,\frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \tag{31}$$

Donde de igual manera los términos de los coeficientes a y b se pueden calcular como

$$a = a_c\alpha(T_r,\omega) = 0.45724\frac{R^2T_c^2}{P_c}\alpha(T_r,\omega) \tag{32}$$

$$b = 0.077796\frac{RT_c}{P_c} \tag{33}$$

La modificación de la función alfa respecto a SRK se muestra en las ecuaciones 34 y 35.

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \tag{34}$$

$$m = 0.37464 + 1.5422\,\omega - 0.26922\,\omega^2 \tag{35}$$

Como se puede notar la función alfa es prácticamente la misma que para Soave, la diferencia de la ecuación de Peng-Robinson radica en el término *m* que muestra una adecuación en el coeficiente independiente y los dependientes del factor acéntrico, para una mayor precisión de la ecuación.

La ecuación de Peng-Robinson mejora la predicción de los volúmenes de líquido y predice un factor de compresibilidad crítico de Z_c=0.307. La ecuación Peng-Robinson se

puede utilizar para predecir con precisión las presiones de vapor de sustancias puras y equilibrio líquido-vapor en mezclas, ya que funciona tan bien o mejor que la ecuación de Soave [9].

Ventajas respecto a la ecuación de Soave

- Para sustancias puras tanto la ecuación de Soave como la de Peng-Robinson están diseñadas a reproducir con precisión las presiones de vapor de sustancias puras no polares, no obstante, esta ecuación presenta menores errores entre las presiones de vapor calculadas y los valores experimentales publicados [12].
- La ecuación de PR predice densidades de líquido saturado que son más altas a bajas temperaturas y más bajas a altas temperaturas que los valores experimentales [12].
- La ventaja de usar ecuaciones de estado simples de dos constantes es la simplicidad de su uso para realizar cálculos de equilibrio líquido-vapor, lo que reduce los procedimientos y las raíces de la ecuación cúbica se pueden obtener analíticamente [12].

Si bien la ecuación de Peng-Robinson ofrece la misma sencillez que la de Soave y ambas poseen una precisión razonable, en regiones donde se requieren con frecuencia cálculos ingenieriles, esta ecuación ofrece una mejor relación entre las predicciones y los datos experimentales de presión, volumen y temperatura [12].

Modificaciones de la ecuación de Peng-Robinson

La ecuación de Peng-Robinson se puede modificar para mejorar la precisión en condiciones de equilibrio líquido-vapor haciendo una pequeña variación en la función alfa, la cual depende de la temperatura y del parámetro m. Los demás términos permanecen definidos de la misma manera, esto ocasiona una ligera mejora en la exactitud de los cálculos [3].

A continuación, se enlistan algunas de las ecuaciones que derivan de Peng-Robinson, propuestas con ligeras modificaciones de sus autores.

Ecuación de estado de Peng-Robinson-Peneloux

Peneloux, Rauzy y Freze en 1982, propusieron una modificación que consiste en el uso de un volumen modificado que se considera como una traslación de volumen que no afecta el cálculo de la presión de vapor, se muestra en la ecuación 36 [3].

$$P = \frac{RT}{\tilde{v} - \tilde{b}} - \frac{a(T)}{\tilde{v}^2 + 2\tilde{b}\tilde{v} - \tilde{b}^2} \tag{36}$$

donde $\tilde{v} = v + c$ y $\tilde{b} = b + c$

Las constantes para los componentes puros son las mismas que para Peng-Robinson.

Ecuación de estado de Peng-Robinson- Mathias

En 1983, Mathias propone una nueva modificación a la ecuación original de Peng-Robinson que consistió en un cambio de la dependencia de la temperatura de la función alfa. La ecuación sigue con la forma propuesta por Peneloux y la función alfa cambia como se puede apreciar en las ecuaciones 37 y 38 [3].

$Para \quad T_r < 1$

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{0.5}) - p_1(1 - T_r^{0.5})(0.7 - T_r^{0.5})]^2 \tag{37}$$

$Para \quad T_r \geq 1$

$$\alpha = [\exp(c(1 - T_r^d))]^2 \tag{38}$$

Donde

$$c = 1 + \frac{m}{2} + 0.3\, p_1 \tag{39}$$

$$d = \frac{c - 1}{c} \tag{40}$$

Nota: p_1 no es una presión, sino un parámetro de ajuste.

Ecuación de estado de Peng–Robinson–Stryjek–Vera

Stryjek y Vera decidieron conservar la estructura de la ecuación de Peng-Robinson, sin embargo, obtuvieron una mejor representación de las presiones de vapor de los fluidos puros, correlacionando el parámetro m (ecuación 41) de la función alfa en términos de ω y de T_r [14].

$$m = m_0 \qquad Para \quad T_r \geq 1$$

$$m = m_0 + [m_1 + m_2(m_3 - T_r)(1 - \sqrt{T_r})](1 + \sqrt{T_r}\,)(0.7 - T_r) \qquad (41)$$

$$Para \quad T_r < 1$$

Para el cálculo de m_0 se utiliza la ecuación 42

$$m_0 = 0.378893 + 1.4897153\,\omega - 0.17131848\,\omega^2 + 0.0196544\,\omega^3 \qquad (42)$$

Para los valores de m_1, m_2 y m_3, se determinan para cada compuesto según corresponda.

Ecuación de estado de Peng-Robinson-Melhem

Melhem, Saini y Goodwin en 1989 modifican la ecuación de Peneloux variando la función alfa de la siguiente manera (ecuación 43).

$$\alpha = \exp\,(m(1 - T_r^{0.5}) + n(1 - T_r^{0.5})^2) \qquad (43)$$

Los parámetros m y n se pueden ajustar a partir de datos experimentales, o se pueden usar los valores que corresponden al metano: m = 0.4045, n = 0.1799 [3].

Ecuación de Peng-Robinson-Thorwart-Daubert

En 1992 Thorwart y Daubert hacen de igual manera una modificación, tomando la ecuación de Peneloux y cambian la función alfa como se muestra en la ecuación 44 [3].

$$\alpha = \left((1 + m\,(1 - T_r^{0.5}) + n\,\frac{1 - T_r^{0.5}}{T_r^{0.5}} \right)^2 \tag{44}$$

Reglas de Mezclado

Para extender la aplicabilidad de las ecuaciones de estado a las mezclas, se deben usar reglas de mezclado, las cuales deben de cumplir con ciertas características para que sean convenientes en su uso [1]

- Poseer una naturaleza simple.
- Que no contenga muchos parámetros.
- Predicción de equilibrio líquido-vapor en mezclas binarias y multicomponentes.
- Capaces de predecir equilibrio en mezclas no polares, ideales y asimétricas
- Predecir otras propiedades como entalpía, entropía, etc.

En cuanto una regla de mezclado cumpla con más de las características mostradas arriba, ampliará su aplicabilidad.

La ecuación de estado de Peng-Robinson como ya se había mencionado es de las más utilizadas para modelar el comportamiento de equilibrio líquido-vapor, aunado a esto las reglas de mezcla mayormente empleadas son las de Huron-Vidal y Wong-Sandler [15].

Reglas de mezclado de Van der Waals

Estas reglas que se muestran en las ecuaciones (45 y 46) se usan para predecir el equilibrio líquido-vapor mediante el coeficiente de fugacidad de las fases líquida y vapor. El coeficiente de fugacidad (ϕ_i) es una medida de la desviación del comportamiento de la mezcla de gas ideal y se utiliza en la ecuación de equilibro de fase [15].

$$a = \sum_i \sum_j z_i z_j \sqrt{a_i a_j}\,(1 - k_{ij}) \tag{45}$$

$$b = \sum_i x_i b_i \tag{46}$$

La fugacidad es una medida del potencial químico. La materia fluye espontáneamente de una región de alto potencial químico a uno de menor. Cuando las fugacidades son iguales en las dos fases, se dice que hay equilibrio [16].

En el cálculo de la fugacidad en mezclas es necesario tomar en cuenta la composición de cada especie y como se mencionó utilizar las reglas de mezclado para los parámetros de las ecuaciones de estado. Para Van der Waals se usa la ecuación 47

$$Ln\,\phi_i = \frac{b_i}{b}(Z-1) - Ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B}\left(\frac{2\sum_j z_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b}\right) Ln\left(\frac{Z+\left(1+\sqrt{2}\right)B}{Z+\left(1-\sqrt{2}\right)B}\right) \quad (47)$$

Reglas de mezclado de Huron-Vidal

La ecuación de Huron-Vidal utiliza una ecuación diferente para el parámetro a y para la fugacidad (ecuaciones 48 y 49).

$$a = b\left[\sum_i z_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{G_y^{ex}}{C^*}\right] \quad (48)$$

$$Ln\,\phi_i = \frac{b_i}{b}(Z-1) - Ln(Z-B) - \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{a_i}{b_i RT} - \frac{Ln\,\gamma_i}{C^*}\right) Ln\left(\frac{Z+\left(1+\sqrt{2}\right)B}{Z+\left(1-\sqrt{2}\right)B}\right) \quad (49)$$

Donde para ambas reglas

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (50)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (51)$$

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (2)$$

$a = Parámetro\ de\ la\ ecuación\ de\ estado$

$b = Parámetro\ de\ la\ ecuación\ de\ estado$

$k_y = Parámetros\ de\ interacción\ binaria$

$x_i = Fracción\ mol\ de\ la\ fase\ líquida$

$y_i = Fracción\ mol\ de\ la\ fase\ vapor$

$\phi_i = Coeficiente\ de\ fugacidad$

$\gamma_i = coeficiente\ de\ actividad$

$C^* = -0.62323\ para\ la\ ecuación\ de\ Peng\ Robinson\ (PR)$

Reglas de mezclado de Wong-Sandler

La regla de mezcla de Wang-Sandler viene dada por las siguientes expresiones para los parámetros a y b (ecuaciones 52 y 53) [17].

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g^E}{C} \tag{52}$$

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) \left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij}}{1 - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} - \frac{g^E}{CRT}} \tag{53}$$

donde g^E es la energía de exceso molar de Gibss y C depende la de la ecuación de estado y para Peng-Robinson, C está dada por:

$$C = \frac{Ln\,(\sqrt{2} - 1)}{\sqrt{2}} \tag{54}$$

Parámetros de interacción

El coeficiente de interacción binaria k_{ij} es un factor empírico que caracteriza a los sistemas binarios formados por los componentes i y j. Son determinados por el ajuste de datos de presión de vapor, aunque hay bases de datos, para la mayoría de los compuestos los datos reportados en la literatura son limitados, por lo que existen maneras de estimarlos como lo que se presenta en la Tabla 1 [18].

Tabla 1. Parámetros de interacción binaria.

Método	Ecuación	Parámetros
Peng-Robinson	$k_{ij} = 1 - 64\left[\left(\frac{v_{ci}}{v_{cj}}\right)^{1/6} + \left(\frac{v_{ci}}{v_{cj}}\right)^{-1/6}\right]^{-6}$	
Moysan	$k_{ij} = 1 + \frac{n(T_{ri} - 1) - 1}{(1.202e^{-0.30228}\,T_{rj})^{0.5}}$	n=0.06

Correlación generalizada	$k_{ij} = 1 - \left[\frac{2\left(T_{ci}T_{cj}\right)^{1/2}}{T_{ci} + T_{cj}}\right]^{\frac{z_{ci}z_{cj}}{2}}$

Equilibrio Líquido-Vapor

Cuando hablamos de equilibrio líquido-vapor, queremos decir que están coexistiendo dos fases. Una fase se refiere a la forma de la materia que es uniforme con respecto a la composición química y el estado de agregación de ambas escalas de longitud, macroscópica y microscópica [19].

La coexistencia de dos fases es común en la práctica industrial, principalmente el líquido y el vapor. Smith define el equilibrio como una condición estática donde no ocurre cambio alguno en las propiedades macroscópicas de un sistema, es decir el sistema se encuentra balanceado en todos sus potenciales que podrían originar un cambio [5].

Regla de las fases

La regla de las fases es una ecuación algebraica que restringe los sistemas de equilibrio sin reacción química y está dada por la ecuación 55

$$F = 2 - \pi + N \tag{55}$$

En donde F representa los grados de libertad del sistema, π es el número de fases en equilibrio y N es el número de componentes en ambas fases [5].

Potencial químico

En 1876 Willard Gibbs obtuvo la solución termodinámica al problema del equilibrio de fases introduciendo el concepto de potencial químico. Para una sustancia pura i, potencial químico se relaciona con la temperatura y la presión por medio de la ecuación 56 [20].

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dP \tag{56}$$

Donde s_i es la entropía molar y v_i el volumen molar. Integrando y despejando a μ_i a temperatura y presión determinadas se obtiene la ecuación 57, el superíndice r se refiere a algún estado de referencia arbitrario.

$$\mu_i(T,P) = \mu_i(T^r,P^r) - \int_{T^r}^{T} s_i dT + \int_{P^r}^{P} v_i dP \tag{57}$$

Fugacidad y coeficiente de fugacidad

El origen del concepto de fugacidad reside en la ecuación 58 que para un fluido real se define a f_i como la fugacidad de la especie pura i [5].

$$G_i \equiv \Gamma_i\,(T) + RT \ln f_i \tag{58}$$

Donde G_i es la definición formal de energía libre de Gibbs y Γ_i es una constante de integración dependiente de la temperatura.

Para el caso de un gas ideal la fugacidad es igual a su presión, según la ecuación 59

$$f_i^{ig} = P \tag{59}$$

La presión de un gas ideal y la fugacidad se relacionan a través del coeficiente de fugacidad definido por la ecuación 60 una propiedad adimensional representada por el símbolo ϕ_i

$$\phi_i = \frac{f_i}{P} \tag{60}$$

Equilibrio líquido-vapor a partir de ecuaciones de estado

Smith y Van Ness mencionan que las fases a la misma temperatura y presión se encuentran en equilibrio cuando la fugacidad de cada especie es la misma en todas las fases. Dentro del equilibrio líquido-vapor, esta condición está dada por la ecuación 61 [5].

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \qquad (i = 1, 2, \dots, N) \tag{61}$$

La aplicación más sencilla para usar ecuaciones de estado en cálculos de equilibrio líquido-vapor es hallar presiones de vapor para sustancias puras a temperaturas conocidas.

En la Figura 3 se muestra una isoterma para una temperatura $T<T_c$ en un diagrama PV para un fluido puro generada por una ecuación de estado. Se pueden observar tres segmentos, el segmento r-s correspondiente a los líquidos, el segmento t-u característico de los vapores y un segmento intermedio s-t que carece de significado físico, pero que representa la transición del líquido al vapor, sin embargo, la transición real del líquido al vapor ocurre a la presión del vapor representada por la línea que une los puntos M y W [5].

Esta isoterma genera tres raíces para el volumen, entre los valores de P=0 y $P=P^{'}$. La raíz más pequeña se encuentra en el segmento r-s que corresponde al volumen de un líquido, como sería el punto M. La raíz más grande se encuentra en el segmento t-u, y es parecido al de un vapor, como el punto W. Si estos puntos se encuentran a la presión de vapor, M representaría un líquido saturado, W un vapor saturado, y ambos están en equilibrio de fase [5].

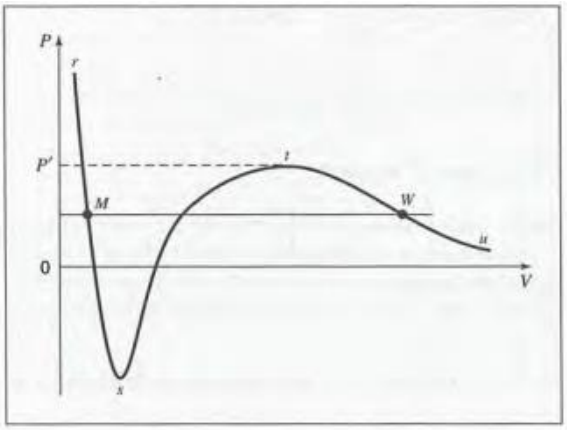

Figura 3. Isoterma de un fluido para $T<T_c$ en un diagrama PV.

Los sistemas en equilibrio de fases líquido-vapor tienen composiciones diferentes. En un diagrama P vs V se usan ecuaciones de estado para generar isotermas como en la Figura 4. Se observan dos isotermas desplazadas una de la otra, porque los parámetros varían de acuerdo con la ecuación de estado que se emplee. La línea continua corresponde a la fase líquida y la línea punteada a la fase vapor. El punto B representa el punto de burbuja en la

fase líquida o un líquido saturado y el punto D es un punto de rocío en la fase vapor o un vapor saturado. Cuando estos puntos se encuentran a la misma presión se dice que las fases están en equilibrio [5].

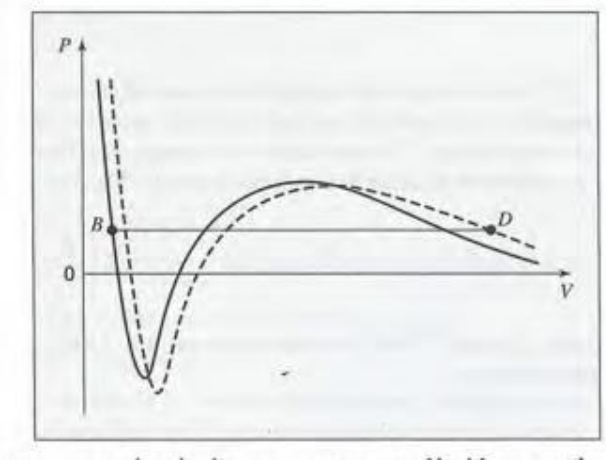

Figura 4. Equilibrio líquido-vapor represando por dos isotermas en un diagrama PV a la misma temperatura.

Coeficientes de actividad

El comportamiento de una mezcla en fase gaseosa es descrito por las ecuaciones de estado, por otra parte, la no idealidad de la fase líquida se puede describir por alguno de los modelos de coeficientes de actividad o modelos de energía libre de Gibbs. Algunos de los más conocidos son el NRTL y el UNIQUAC o UNIFAC [1].

Ecuación NRTL

Renon en 1968, propuso el modelo NRTL que por sus siglas en inglés quiere decir: dos líquidos, no al azar [20]. Es aplicable a sistemas miscibles y parcialmente miscibles, es definida para la energía Gibbs de exceso en la ecuación 62.

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \tag{62}$$

donde

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \qquad \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \tag{63, 64}$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}) \qquad G_{21} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{21}) \tag{65, 66}$$

g_{ij} es un parámetro energético característico de la interacción i-j. El parámetro α_{12} se relaciona con la distribución no al azar de la mezcla, cuando toma el valor de cero, la mezcla es completamente al azar [20].

El modelo NRTL consta de tres parámetros, α_{12} que cuando los datos son escasos se fija el valor en 0.3. A partir de las ecuaciones 67 y 68 se definen los coeficientes de actividad.

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \tag{67}$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \tag{68}$$

Ecuación UNIQUAC

En 1975 Abrams dedujo un modelo para mezclas no al azar a disoluciones que contienen moléculas de diferente tamaño, fue denominada teoría cuasi-química universal y se conoce como UNIQUAC [20].

Este modelo consta de un parte combinatorial que intenta describir la combinación entrópica dominante y una parte residual debida a las fuerzas intermoleculares de la entalpía [20]. La parte combinatorial precisa únicamente información de componentes puros y se determina por la composición y la forma de las moléculas. El modelo UNIQUAC está dado por la ecuación 69

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{combinatorial} + \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{residual} \tag{69}$$

Para una mezcla binaria se usan las ecuaciones 70 y 71

$$\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{combinatorial} = x_1 \ln \frac{\Phi_1^*}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2^*}{x_1} + \frac{z}{2} \left(x_1 q_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1^*} + x_2 q_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2^*} \right) \tag{70}$$

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{residual} = -x_1 q_1' \ln(\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}) - x_2 q_2' \ln(\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}) \quad (71)$$

donde el índice de coordinación z se toma como 10, Φ*son fracciones de segmento, θ y θ' son fracciones de área [20]. Los parámetros $r, q\ y\ q'$ son constantes relativas a la estructura molecular del componente puro y dependen de su tamaño y su área superficial. Para cada mezcla binaria hay dos parámetros ajustables $\tau_{12}\ y\ \tau_{21}$.

El modelo UNIQUAC se aplica a una gran variedad de mezclas líquidas de no electrolitos polares o no polares como hidrocarburos o alcoholes. Destacan entre sus ventajas la simplicidad porque solo usa dos parámetros ajustables y su margen de aplicación [20].

Método de Cardano

Para la resolución de una ecuación cuadrática se pueden utilizar métodos algebraicos como el trinomio cuadrado perfecto o el uso de la fórmula cuadrática general, útil para resolver ecuaciones cuadráticas difíciles de factorizar. Sin embargo, las ecuaciones aquí mostradas requieren un método especial de resolución para poder encontrar los valores de las tres raíces, pues son ecuaciones cúbicas de estado, las cuales en el campo de la termodinámica a pesar de que las tres tienen un significado matemático, solo dos de ellas tienen un concepto físico.

En lo que refiere a la solución de estas ecuaciones, Cardano demostró en la primera mitad del siglo XVI, que una ecuación cúbica si puede resolverse algebraicamente y sus raíces representarse en forma de radicales para valores arbitrarios de los coeficientes [21]. La aplicación del método de Cardano no requiere iteración ni valores iniciales, es fácil de programar, a prueba de fallas y rápida. El método de Cardano se describe a continuación en las ecuaciones 72-80. [22]

Dada una ecuación polinomial con coeficientes reales a_i

$$a_3x^3 + a_2x^2 + a_1x + a_0 = 0 \tag{72}$$

Con $a_3 \neq 0$

1. Dividir entre a_3 para obtener la forma normalizada.

$$x^3 + b_2x^2 + b_1x + b_0 = 0 \tag{73}$$

Con $b_i = \frac{a_i}{a_3}$

2. Sustituir $x = y_2 - \frac{b_2}{3}$ para eliminar el término cuadrático.

$$y^3 = px + q = 0 \tag{74}$$

$$p = b_1 - \frac{b_2^2}{3} \tag{75}$$

$$q = b_0 - \frac{b_1b_2}{3} + \frac{2b_2^3}{27} \tag{76}$$

3. Evaluar el discriminante.

$$d = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{q}{2}\right)^2 \tag{77}$$

4. Si $d > 0$ hay solo una raíz real.

$$x_0 = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{d}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{d}} - \frac{b_2}{3} \tag{78}$$

En caso contrario hay tres soluciones reales.

$$x_k = 2\sqrt{-\frac{p}{3}}cos\left(\frac{\phi + 2\pi k}{3}\right) - \frac{b_2}{3} \tag{79}$$

$$k = 0, \dots, 1,2,3.$$

$$\phi = \arccos\left(-\frac{q}{2}\sqrt{-\frac{27}{p^3}|}\right) \tag{80}$$

Capítulo II. Metodología

El benceno y tolueno son hidrocarburos aromáticos que poseen un anillo formado por seis grupos de carbono-hidrógeno unidos a cada uno de los vértices de un hexágono. La importancia de este tipo de hidrocarburos en la actualidad se da en la síntesis química de plásticos, pigmentos, pesticidas, detergentes. Además, la mezcla benceno-tolueno es utilizada principalmente como disolvente y constituyente, en proporción variable de la gasolina [23].

El benceno es un líquido incoloro con olor dulce y aromático, aislado por Michael Faraday en 1825. La fórmula molecular del benceno es C_6H_6, posee un alto grado de insaturación, es decir, tiene enlaces dobles de carbono, aunque no presenta las propiedades químicas de los alquenos al ser poco reactivo. El benceno es altamente inflamable, volátil e insoluble en agua por sus características no polares lo que lo hace soluble en la mayoría de compuestos orgánicos [24].

El Tolueno o metilbenceno se presenta como un compuesto líquido, transparente e incoloro con un olor aromático característico, es insoluble en agua, su fórmula molecular es C_7H_8 y al igual que el benceno presenta características no polares que lo hacen un perfecto disolvente de productos químicos orgánicos [25].

De acuerdo con lo anterior, en el presente trabajo se estableció como sistema de estudio la mezcla benceno-tolueno, al considerarse una mezcla binaria no polar de hidrocarburos. Para el cálculo del equilibrio líquido-vapor se resolvió la ecuación de Peng-Robinson para cada componente puro, por lo cual se utilizaron las siguientes variables: temperatura crítica (T_c), presión crítica (P_c), factor de compresión crítico (Z_c), el factor acéntrico (ω) y el parámetro de interacción de la mezcla binaria (K_{ij}).

Para poder aplicar la EEC a la mezcla binaria benceno-tolueno, se emplearán las reglas de mezclado de Van de Waals [15] para parametrizar la ecuación. La EEC de Peng-Robinson ha sido ampliamente usada para correlacionar el equilibrio L-V por medio de las reglas de mezclado de Van der Waals en mezclas de hidrocarburos ya que la solubilidad entre los hidrocarburos y el agua es pequeña y el cálculo entre fases de hidrocarburos, por lo tanto, se asumen las mezclas de hidrocarburos como ideales [26]. Para comparar los resultados se parametrizó la ecuación por medio de las reglas de mezclado de Wong-Sandler cuyo cálculo

requiere la estimación de la energía libre de Gibbs usando un modelo de coeficientes de actividad como el NRTL [17].

Como segunda propuesta de ecuación cúbica se empleó una modificación de la ecuación de Peng-Robinson en su parámetro "m" para mejorar la predicción del equilibro L-V, usando la ecuación de estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera. Dicha ecuación permite el cálculo de equilibrio líquido-vapor en mezclas binarias del tipo no polar con una gran precisión, utilizando un único parámetro binario que depende ligeramente de la temperatura de acuerdo con un comportamiento lineal [25].

La Tabla 2 muestra las ecuaciones aplicadas, así como las reglas de mezclado correspondientes. Para la resolución de las ecuaciones de PR y PRSV, se consideró la ecuación 81. Al ser una ecuación cúbica se esperan obtener tres soluciones, la de mayor valor corresponderá a la del factor de compresibilidad en la fase vapor (Z_v) y la de menor valor será el factor de compresibilidad en la fase líquida (Z_l).

Tabla 2. Ecuaciones propuestas para cálculo de ELV.

Ecuación de estado	**Regla de mezclado**	**Modelo de energía libre de Gibbs**	**Abreviatura**
Peng-Robinson	Van de Waals	NA	PR/VDW
	Wong-Sandler	NRTL	PR/WS
Peng-Robinson-Stryjek-Vera	Van de Waals	NA	PRSV/VDW
	Wong-Sandler	NRTL	PRSV/WS

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \qquad (81)$$

Reglas de mezclado

A continuación, se muestran las reglas de mezclado de Van der Waals y Wong Sandler aplicadas a ambos modelos termodinámicos (PR y PRSV) que usan como forma polinomial la ecuación 81. El desarrollo completo de estas reglas se puede consultar en el apéndice A.

- **Mezcla binaria con PR/VDW**

  Para A_i

$$A_i = 0.45724\alpha_i \frac{P_{r_i}}{T_{r_i}^2} \tag{82}$$

  Para $\propto_i$

$$\alpha_i = [1 + m_i(1 - T_{r_i}^{0.5})]^2 \tag{83}$$

$$m_i = 0.37464 + 1.5422\ \omega_i - 0.26922\ \omega_i^2 \tag{84}$$

  Para B_i

$$B_i = 0.07780 \frac{P_{r_i}}{T_{r\,i}} \tag{85}$$

  Aplicando reglas de mezclado de VDW

  Para A

$$A = x_i^2 A_i + 2x_i x_j A_{ij} + x_j^2 A_j \tag{86}$$

$$A_{ij} = (1 - K_{ij})\left(A_i A_j\right)^{0.5} \tag{87}$$

  Para B

$$B = x_i B_i + x_j B_j \tag{88}$$

- **Mezcla binaria con PRSV/VDW**

  Para A_i se usa la misma que PR/VDW

  Para $\propto_i$

$$\alpha_i = [1 + m_i(1 - T_{r_i}^{0.5})]^2 \tag{83}$$

$$m_i = m_0 + [m_1 + m_2(m_3 - T_{r_i})(1 - \sqrt{T_{r_i}})](1 + \sqrt{T_{r_i}})(0.7 - T_{r_i}) \quad (41)$$

$$m_0 = 0.378893 + 1.4897153\,\omega_i - 0.17131848\,\omega_i^2 + 0.0196544\,\omega_i^3 \quad (42)$$

Para $B_i, A\ y\ B$ se usan los mismos que PR/VDW

- **Mezcla binaria con PR/WS**

  Para $A_i\ y\ B_i$ se usan los mismos que PR/VDW

  Para A y B [14]

$$\frac{A}{RT} = \frac{QD}{1-D} \quad (89)$$

$$B = \frac{Q}{1-D} \quad (90)$$

donde

$$Q = x_i^2\left(B - \frac{A}{RT}\right)_i + 2x_i x_j\left(B - \frac{A}{RT}\right)_{ij} + x_j^2\left(B - \frac{A}{RT}\right)_j \quad (91)$$

$$\left(B - \frac{A}{RT}\right)_{ij} = \frac{\left(B - \frac{A}{RT}\right)_i + \left(B - \frac{A}{RT}\right)_j}{2}(1 - k_{ij}) \quad (92)$$

$$D = x_i\frac{A_i}{B_i RT} + x_i\frac{A_j}{B_j RT} + \frac{g^E}{C_w RT} \quad (93)$$

Para el cálculo de G^E se usa el modelo NRTL

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2\left(\frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}}\right) \quad (62)$$

Donde los parámetros $\tau_{21}, \tau_{12}, G_{21}\ y\ G_{12}$ son calculados por las ecuaciones 63 a 66.

Para C_w se usa tanto para PR y PRSV [17]

$$C_w = \frac{\ln(\sqrt{2} - 1}{\sqrt{2}} \quad (94)$$

- **Mezcla binaria con PRSV/WS**
  Para A_i, B_i se usa la misma que PR/VDW

  Para $\propto_i$ se usa la misma que PRSV/VDW

  Para A, B, Q, D, G^E se usan las mismas ecuaciones que PR/WS

Cálculo de presión de saturación y fracciones de vapor para mezclas a baja presión

Para el cálculo de Presión de saturación se usó la ecuación de Antoine (95) y por medio de coeficientes de actividad del modelo NRTL (ecuaciones 67 y 68) se emplea una constante de equilibrio (ecuación 96) para así despejar la fracción de vapor calculada [5].

$$P^{sat} = e^{\left(A - \frac{B}{T[°C]+C}\right)} \tag{95}$$

$$K_i = \frac{\gamma P_i^{sat}}{P} \tag{96}$$

$$y_i = K_i x_i \tag{97}$$

Cálculo del coeficiente de fugacidad por medio del medio de los factores de compresibilidad

La constante de equilibrio K_i es obtenida mediante el cociente de los coeficientes de fugacidad como se muestra en la ecuación 98, donde los coeficientes son calculados a través de los factores de compresibilidad en la fase líquida y vapor ($Z_l \; y \; Z_v$). Los coeficientes de fugacidad miden la desviación de la idealidad a partir de las fugacidades de la fase líquida y vapor como se muestra en las ecuaciones 99 y 100 [27].

$$K_i = \frac{\phi_{l_i}}{\phi_{v_i}} \tag{98}$$

$$\phi_{v_i} = \frac{B_i}{B}(Z_v - 1) - \ln(Z_v - B) + \frac{A}{2.828\,B}\left[\frac{2\sum_j y_j A_{ij}}{A} - \frac{B_i}{B}\right] ln\left[\frac{Z_v + 2.414B}{Z_v - 0.414\,B}\right] \tag{99}$$

$$\phi_{l_i} = \frac{B_i}{B}(Z_l - 1) - \ln(Z_l - B) + \frac{A}{2.828\,B}\left[\frac{2\sum_j y_j A_{ij}}{A} - \frac{B_i}{B}\right] ln\left[\frac{Z_l + 2.414B}{Z_l - 0.414\,B}\right] \tag{100}$$

$$\phi_{v_i} = \frac{f_i^v}{y_i P} \qquad \phi_{l_i} = \frac{f_i^l}{x_i P} \tag{101, 102}$$

Algoritmo de resolución

El algoritmo de la Figura 5 se utilizó para la resolución de la ecuación de PR y PRSV tanto para un compuesto puro, como para una mezcla binaria haciendo uso del método de Cardano. Por medio de un condicional para indicar si es una mezcla binaria o no lo es, el algoritmo toma dos rutas, en ambas se deben introducir datos de presión y temperatura a las que se encuentra el compuesto o la mezcla, así como datos críticos, para calcular los parámetros del modelo de la ecuación cúbica y finalmente obtener los valores de las raíces de la ecuación por el método de Cardano, las cuales corresponden a los datos de $Z_l \; y \; Z_v$. Para la mezcla binaria se introducen los datos de equilibrio de las fracciones molares que tienen las fases líquida y vapor y después se calculan los valores para una mezcla binaria. Finalmente, se realiza la misma evaluación de las raíces de la ecuación cúbica para obtener los factores de compresión en fase líquida y vapor. Con los factores de compresibilidad reportados en tablas, se analizó su comportamiento por medio de gráficos y se calculan las densidades de ambas fases para el sistema Benceno-Tolueno a 333.15 y 353.15 K

De igual manera, $Z_l \; y \; Z_v$ se emplean para calcular los coeficientes de fugacidad, para calcular la fugacidad en ambas fases y demostrar que existe la condición de equilibrio. Se calcula la constante de equilibrio K_i para despejar y_i (fracción de vapor) y construir gráficos $T \; vs \; x, y$ o $P \; vs \; x, y$.

La ecuación 81 fue resuelta por el método de algebraico de Cardano, con las reglas de mezclado previamente descritas usando el software de programación Python versión 2.7. Para verificar el funcionamiento del código de programación de Python, se probó para componentes puros (n-butano y propileno) y para una mezcla binaria de dióxido de carbono y propileno.

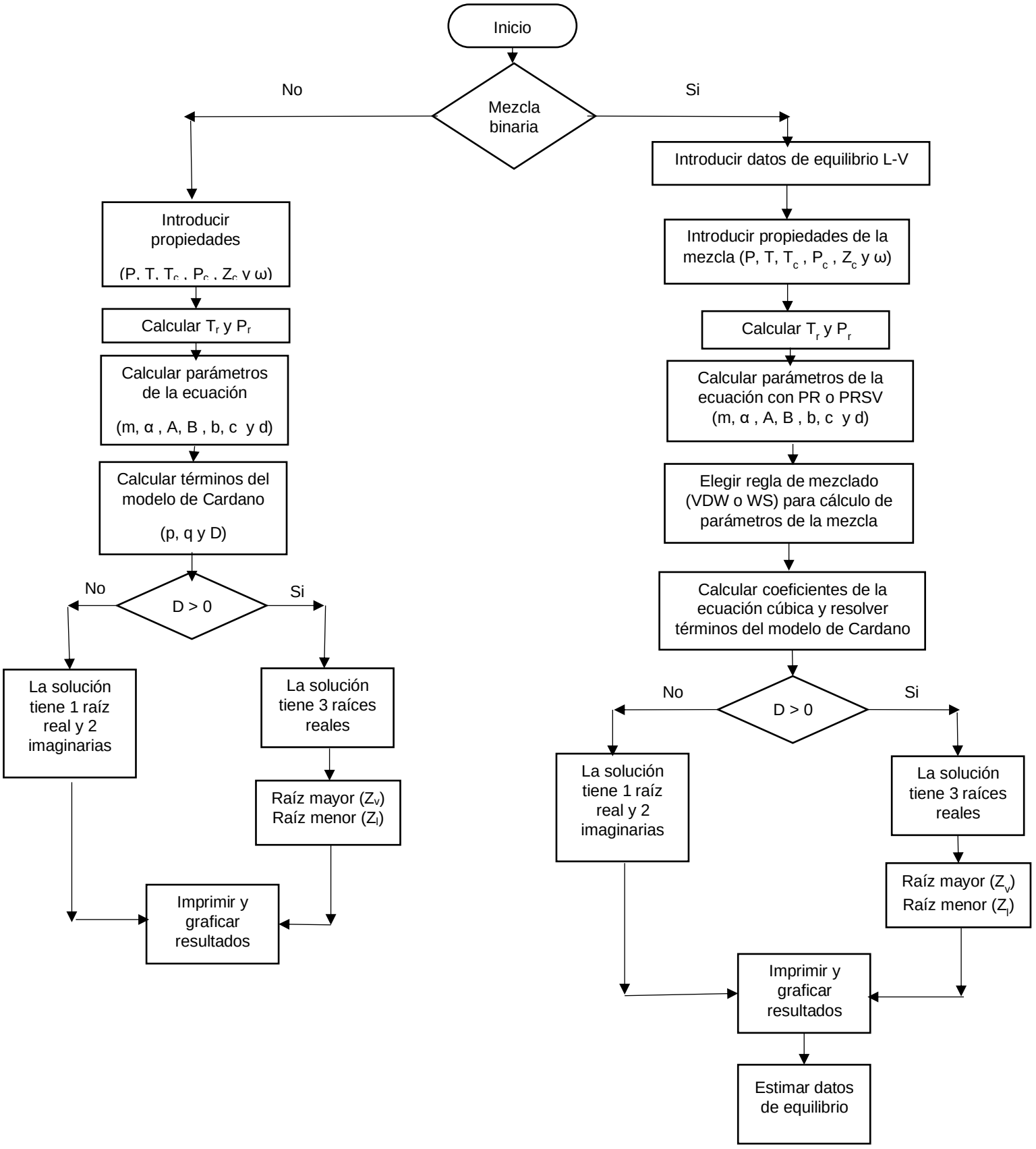

Figura 5. Algoritmo de cálculo del método de Cardano para compuestos puros y mezcla binaria.

Para el compuesto puro n-butano se tomaron condiciones del ejemplo 3.9 (pág. 98) tomado del libro de Smith y Van Ness [5]: se tiene n-butano ($C_4 H_{10}$) a una temperatura de 350 K y una presión de 9.4573 bar y se requiere obtener los valores del volumen en la fase líquida y en la fase vapor. Los resultados se muestran en la Tabla 3, la primera y segunda columna de los volúmenes en fases liquida y vapor son valores retomados del ejemplo, la tercera y cuarta columna muestran el resultado con el algoritmo de Cardano y el error, respectivamente.

Tabla 3. Resultados obtenidos con el algoritmo de Cardano para n-butano.

V^v [cm^3/mol]				**V^l [cm^3/mol]**			
Exp[5]	**(P-R)**[5]	**Cardano (P-R)**	**Error**	**Exp**[5]	**(P-R)**[5]	**Cardano (P-R)**	**Error**
2482	2486	2486.36	0.014	115	112.6	112.58	0.017

Para propileno se consideró el ejercicio 1.13 (pág. 49) del libro de Walas [28], donde se tiene propileno ($C_3 H_6$) en un rango de temperaturas de 300 a 370 K y de presión de 11.81 a 45.27 atm, el ejercicio calcula los factores de comprensión por medio de la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong, mientras que el algoritmo de Cardano en Python por medio de la expresión de Peng-Robinson. Los resultados, Tabla 4, muestran valores parecidos a los del libro y se observa que a 360 K solo se obtuvo una raíz real, por lo tanto, se puede decir que la sustancia se encuentra en la región sobrecalentada.

Tabla 4. Resultados obtenidos con Cardano para propileno, respecto a los valores obtenidos del Walas.

T [K]	**P [atm]**	**P [bar]**	**Z^v (SRK)**[28]	**Z^l (SRK)**[28]	**Z^v (P-R)**	**Z^l (P-R)**
300	11.81	11.96	0.8255	0.0441	0.8035	0.0381
320	18.51	18.75	0.7583	0.0725	0.7276	0.0623
340	27.39	27.75	0.6773	0.12	0.6377	0.1022
350	32.72	33.15	0.6312	0.1655	0.5879	0.1361
360	38.68	39.19	0.5814	0.2093 ± 0.0494j	0.5364	0.1985 ± 0.0355 j
370	45.27	45.86	0.5307	0.02346 ± 0.0895j	0.4901	0.2171 ± 0.0866j

Para la mezcla binaria equimolar de dióxido de carbono (CO_2) y propileno ($C_3 H_6$) se siguió el ejemplo 1.15 (pág. 51) del libro de Walas [28], a una temperatura de 30 °C (303.15 K) y presión de 25.5 atm (25.837 bar); y se resuelve el factor de compresión por medio de dos métodos, asimismo por el método de Cardano se comprobaron los valores obtenidos, mostrados en la Tabla 5.

Tabla 5. Resultado obtenido con Cardano para mezcla binaria (dióxido de carbono y propileno) respecto a valores del Walas.

T mezcla [K]	**P mezcla [bar]**	**Zexp** [28]	**Z** [28]		**Z [P-R]**
273.15	25.837	0.737	0.7588	0.7421	0.74153

Para el cálculo de los coeficientes de fugacidad (ϕ_{v_i} y ϕ_{l_i}) mediante los factores de compresibilidad, se utilizaron los datos de equilibrio del ejemplo 6.6 (pág. 326) del libro de Walas [28], para corroborar los resultados obtenidos con el software Python: se tiene propileno + isobutano a una presión constante de 20 atm (20.265 bar) en un rango de temperaturas descendente de 373.42-322.02 K. Los resultados se muestran en las Tablas 6 y 7.

Tabla 6. Resultados de Z_v y Z_l para mezcla Propileno + isobutano.

x_i	**T [K]**	y_i [28]	y_i^{cal}	Z_v [28]	Z_v^{cal}	Z_l [28]	Z_l^{cal}
0	373.42	0	0	0.6636	0.642	0.1026	0.0906
0.1	367	0.1606	0.1569	0.6793	0.6396	0.0993	0.0877
0.2	360.84	0.3067	0.2985	0.6924	0.6387	0.0963	0.0851
0.3	354.93	0.4376	0.4252	0.7024	0.6396	0.0935	0.0826
0.4	349.34	0.5535	0.5381	0.71	0.6425	0.0909	0.0804
0.5	344.05	0.6553	0.638	0.7154	0.6473	0.0885	0.0784
0.6	339.06	0.7445	0.7262	0.719	0.654	0.0862	0.0764
0.7	334.39	0.8221	0.8039	0.7211	0.6626	0.0839	0.0745
0.8	330	0.8898	0.8719	0.7246	0.6726	0.0817	0.0727

0.9	325.89	0.9486	0.9313	0.7215	0.6839	0.0796	0.0709
1	322.02	1	0.9827	0.7202	0.6961	0.0775	0.0691

Tabla 7. Resultados de coeficientes de fugacidad para mezcla Propileno + isobutano.

$\phi^V_{1,walas}$	$\phi^V_{1,cal}$	$\phi^V_{2,walas}$	$\phi^V_{2,cal}$	$\phi^l_{1,walas}$	$\phi^l_{1,cal}$	$\phi^l_{2,walas}$	$\phi^l_{2,cal}$
0.9005	0.8823	0.7538	0.737	1.506	1.4525	0.7538	0.7331
0.8823	0.8697	0.7403	0.7229	1.4165	1.3647	0.6904	0.6711
0.8664	0.8567	0.7281	0.709	1.3286	1.2789	0.6311	0.613
0.8525	0.8437	0.7168	0.6956	1.2434	1.1959	0.5759	0.5595
0.8401	0.8307	0.7063	0.6831	1.1626	1.1176	0.5256	0.5106
0.829	0.8181	0.6962	0.6715	1.0866	1.044	0.4799	0.4663
0.8187	0.806	0.6865	0.6611	1.0157	0.9756	0.4385	0.4263
0.8093	0.7946	0.6772	0.6519	0.9504	0.9126	0.4016	0.3905
0.8003	0.7841	0.6687	0.644	0.8901	0.8547	0.3683	0.3585
0.792	0.7746	0.659	0.6375	0.8348	0.8016	0.3387	0.33
0.784	0.7662	0.6502	0.6321	0.7839	0.753	0.3121	0.3044

De acuerdo con los resultados mostrados en las tablas anteriores, el método de Cardano programado en Python brinda valores similares a los obtenidos en bibliografía, tanto para componentes puros como para mezclas binarias, confirmando la validez del modelo.

El sistema a resolver será Benceno-Tolueno, con las condiciones y datos de equilibrio reportados por Lee et.al. en 2009 [29], para un rango de presiones bajas:

- A temperatura constante de 333.15 K en un rango de presiones de 18.3 a 52 kPa (0.183 a 0.52 bar) para obtener factores de compresión Z_l y Z_v, densidades de fase vapor y líquida y fracciones vapor (Tabla 8).
- A temperatura constante de 353.15 K en un rango de presiones de 38.5 a 100.5 kPa (0.385 a 1.005 bar) para obtener factores de compresión Z_l y Z_v, densidades de fase vapor y líquida y fracciones vapor (Tabla 8).

Tabla 8. Datos experimentales de ELV de la mezcla benceno + tolueno a 333.15 y 353.15 K. [29]

P [kPa]	**P [Bar]**	x_i	$\rho^v \left[x\ 10^3 \frac{g}{cm^3}\right]$	$\rho^l \left[\frac{g}{cm^3}\right]$
		T=333.15 K		
18.3	0.183	0	0.502	0.8291
21.7	0.217	0.104	0.631	0.8297
24.8	0.248	0.202	0.760	0.8304
28.3	0.283	0.303	0.914	0.8311
31.7	0.317	0.398	1.042	0.8319
35.1	0.351	0.505	1.171	0.8328
38.1	0.381	0.601	1.300	0.8337
42	0.42	0.696	1.403	0.8346
45.5	0.455	0.803	1.480	0.8357
47.2	0.472	0.845	1.506	0.8361
52	0.52	1	1.584	0.8379
		T=353.15 K		
38.5	0.385	0	1.678	0.8098
44.8	0.448	0.096	1.822	0.8104
50.5	0.505	0.207	1.961	0.8111
56.8	0.568	0.301	2.052	0.8118
63.2	0.632	0.401	2.148	0.8126
69.5	0.695	0.5	2.267	0.8134
75.8	0.758	0.591	2.337	0.8143
82.7	0.827	0.702	2.446	0.8153
88.4	0.884	0.802	2.526	0.8164
94.7	0.947	0.894	2.571	0.8174
100.5	1.005	1	2.658	0.8186

De igual manera, se obtuvieron datos de equilibrio con el software de simulación Aspen Plus para comprobar los datos obtenidos con las ecuaciones parametrizadas aplicadas al sistema Benceno-Tolueno.

- A presión constante de 35 bares en un rango de temperaturas de 581.533 a 534.997 K para para obtener factores de compresión $Z_l\ y\ Z_v$, coeficientes de fugacidad para cálculo de fracciones de vapor (Tabla 9).

- A temperatura constante de 500 K en un rango de presiones de 11.34 a 21.64 bar para para obtener factores de compresión Z_l y Z_v, y coeficientes de fugacidad para cálculo de fracciones de vapor (Tabla 10).

Tabla 9. Datos de ELV de la mezcla benceno + tolueno a 35 bar.

T [K]	x_i	x_j	y_i	y_j
581.533	0	1	0	1
577.072	0.0909	0.9091	0.1062	0.8938
572.615	0.1818	0.8182	0.2109	0.7891
568.181	0.2727	0.7273	0.3133	0.6867
563.785	0.3636	0.6364	0.4127	0.5873
559.443	0.4545	0.5455	0.5087	0.4913
555.164	0.5455	0.4545	0.6009	0.3991
550.958	0.6364	0.3636	0.6891	0.3109
546.833	0.7273	0.2727	0.7731	0.2269
542.796	0.8182	0.1818	0.8529	0.1471
538.849	0.9091	0.0909	0.9285	0.0715
534.997	1	0	1	0

Tabla 10. Datos de ELV de la mezcla benceno + tolueno a 500 K.

P [Bar]	x_i	x_j	y_i	y_j
11.3456	0	1	0	1
12.1921	0.0909	0.9091	0.1382	0.8618
13.0537	0.1818	0.8182	0.2618	0.7382
13.9312	0.2727	0.7273	0.3733	0.6267
14.8255	0.3636	0.6364	0.4746	0.5254
15.7374	0.4545	0.5455	0.5672	0.4328

16.6679	0.5455	0.4545	0.6524	0.3476
17.6180	0.6364	0.3636	0.7314	0.2686
18.5890	0.7273	0.2727	0.8049	0.1951
19.5820	0.8182	0.1818	0.8738	0.1262
20.5987	0.9091	0.0909	0.9386	0.0614
21.6404	1	0	1	0

Base de datos

Los valores de propiedades críticas, factor acéntrico, parámetros de interacción binaria y datos numéricos adicionales para cada componente puro y mezclas binarias para el método de prueba y para el sistema Benceno-Tolueno, se reportan en las Tablas 11- 14.

Tabla 11. Propiedades críticas de compuestos químicos [4].

Nombre	**Fórmula**	**T_c [K]**	**P_c [Bar]**	**Z_c**	**ω**
Benceno	C_6H_6	562.2	48.98	0.271	0.210
Dióxido de carbono	CO_2	304.2	73.83	0.274	0.224
Isobutano	C_4H_{10}	408.1	36.48	0.282	0.181
n-Butano	C_4H_{10}	425.1	37.96	0.274	0.200
Propileno	C_3H_6	365.6	46.65	0.289	0.140
Tolueno	C_7H_8	591.8	41.06	0.264	0.262

Tabla 12. Valores de parámetros m_1 de compuestos puros para la ecuación de PRSV [30]].

Nombre	**m_1**	**Rango de temperatura [K]**
Benceno	0.07019	279-543
Tolueno	0.03849	286-583

Tabla 13. Constantes de Antoine para presiones de vapor (kPa) en especies puras [4].

Nombre	**A**	**B**	**C**	**Rango de T [°C]**
Benceno	13.7819	2726.81	217.572	6-104
Tolueno	13.9320	3056.96	217.625	13 -136

Tabla 14. Parámetros de interacción binaria para NRTL y K_{ij} de la mezcla Benceno-Tolueno.

Mezcla	**K_{ij}**	$\frac{g_{12}-g_{22}}{R}$	$\frac{g_{21}-g_{11}}{R}$	α	**T [K]**
Benceno-	0	−96.33	92.23	0.3	333.15
Tolueno	0	−77.36	74.86	0.3	353.15
Ref	[28]		[29]		

Capítulo III. Resultados y discusión

Para el sistema benceno-tolueno se calcularon los factores de compresibilidad en la fase líquida y vapor, así como los valores de sus densidades en su respectiva fase. Debido a que las presiones máximas reportadas son de 1 bar, las fracciones de vapor se estimaron con la ley de Raoult para las reglas de mezclado de VDW (ecuación 103), partiendo de las suposiciones que la fase vapor es un gas ideal y la fase liquida una solución ideal, por la naturaleza de la mezcla al ser componentes adyacentes y de una naturaleza química semejante [5]. Y con la ley de Raoult modificada (ecuación 104) para las reglas de mezclado de WS que hacen uso del modelo NRTL para el cálculo de g^E y de los coeficientes de actividad γ_i y γ_j.

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \tag{103}$$

$$y_i P = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P} \tag{104}$$

Para calcular la presión de vapor se usa Antoine (ecuación 96) y para las densidades en fase líquida y vapor se usan las ecuaciones 105 y 106, respectivamente.

$$\rho^l = \frac{P\overline{M_l}}{RTZ_l} \tag{105}$$

$$\rho^v = \frac{P\overline{M_v}}{RTZ_v} \tag{106}$$

Comportamiento de los factores de compresibilidad (Z_v y Z_l), densidades (ρ^v y ρ^l) y diagrama $P-x-y$ a presiones bajas (T=cte)

Las Figuras 6 y 8 muestran el comportamiento del factor de compresibilidad en la fase vapor a temperatura constante de 333.15 y 353.15 K respectivamente. De los cuatro modelos analizados, los modelos PR/VDW y PRSV/VDW siguen la misma tendencia , donde con el incremento de la presión el factor de compresibilidad va disminuyendo, es decir, son inversamente proporcionales. Sin embargo, para los modelos PR/WS y PRSV/WS a las dos temperaturas se tiene una tendencia totalmente diferente. A 333.15 K el factor de compresibilidad disminuye con el incremento de la presión hasta de 0.381 bar y

posteriormente aumenta con el incremento de la presión hasta 0.52 bar, comportamiento similar se tiene a 353.15 K. Es decir, los valores de Z_v más altos se tienen en los valores límite de presión. Esta variación respecto de los modelos PR/VDW y PRSV/VDW en la fase vapor puede deberse al uso de reglas de mezclado de Wong-Sandler y el modelo NRTL para la predicción de la no idealidad de la fase líquida.

Por otra parte, la Figura 7 y 9 presenta el comportamiento de Z_l como función de la presión a las temperaturas de 333.15 y 353.15 K respectivamente. Se observa que los valores de Z_l incrementan con la presión para los cuatro modelos, la relación es directamente proporcional. Además, nuevamente se muestra que los valores obtenidos con los modelos que emplean la regla de mezclado de Van de Waals (PR/VDW y PRSV/VDW) son prácticamente idénticos.

En ambos casos tanto para Z_v y Z_l al encontrarse a presiones relativamente bajas las moléculas de la mezcla son más libres para moverse ocasionando un efecto de atracción entre ellas, consiguiente a esto los valores de sus factores de compresibilidad son menores a 1 y los volúmenes molares del gas real son menores al del gas ideal.

Al variar la presión en este sistema los valores de Z_v disminuyen y los de Z_l aumentan, sin embargo, no guardan relación directa con los volúmenes molares de las fases líquido y vapor, ya que estos disminuyen para los dos casos, por lo que se puede decir que la presión es inversamente proporcional al volumen de cada fase.

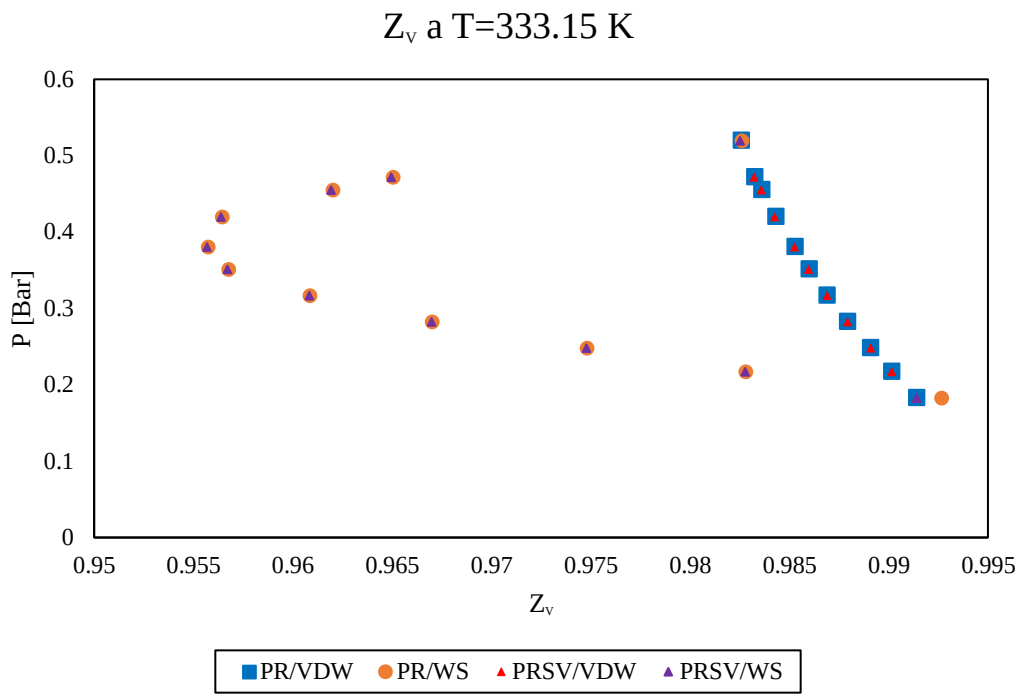

Figura 6. Gráfico comparativo de Z_v para el sistema Benceno-Tolueno a 333.15 K.

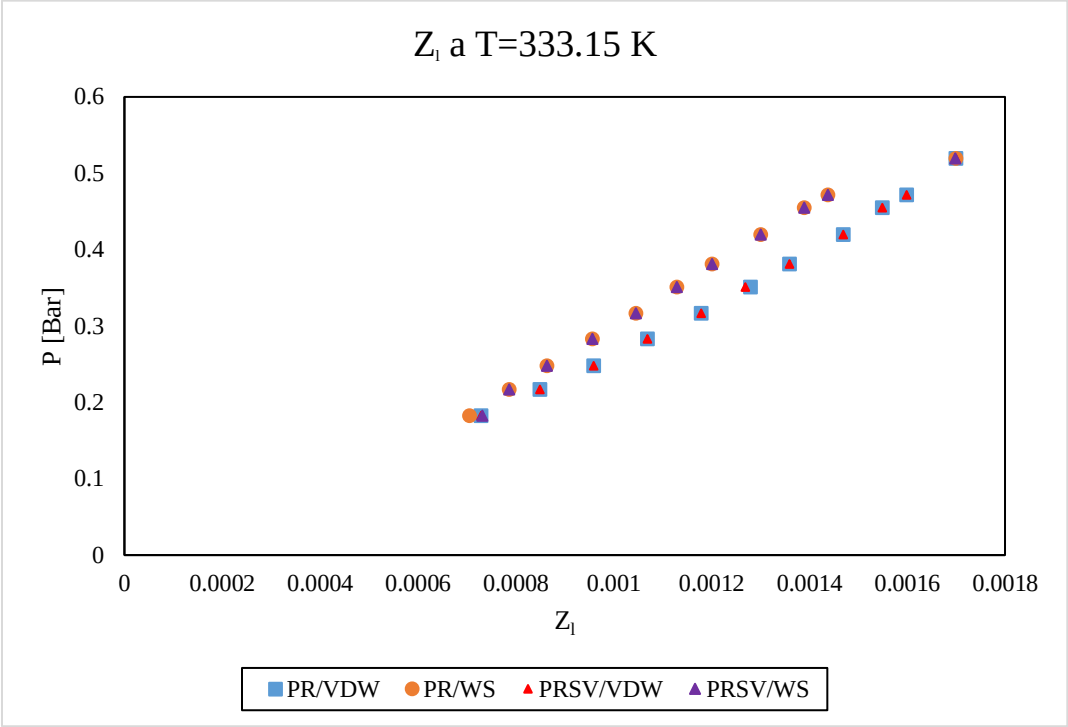

Figura 7. Gráfico comparativo de Z_l para el sistema Benceno-Tolueno a 333.15 K.

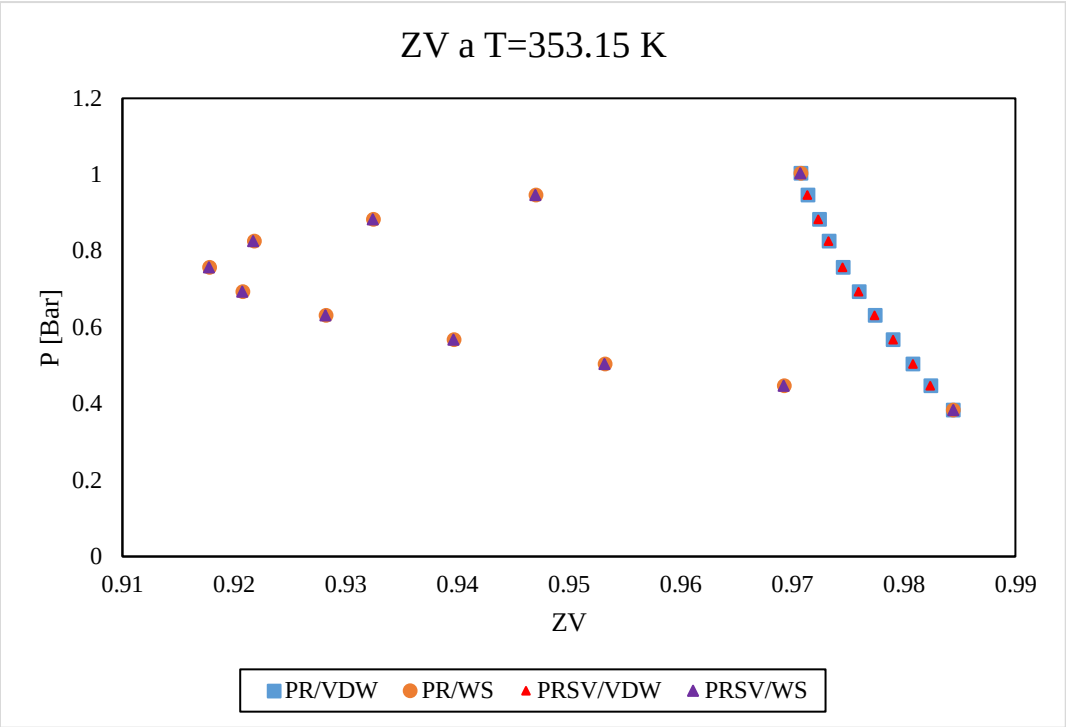

Figura 8. Gráfico comparativo de Z_v para el sistema Benceno-Tolueno a 353.15 K

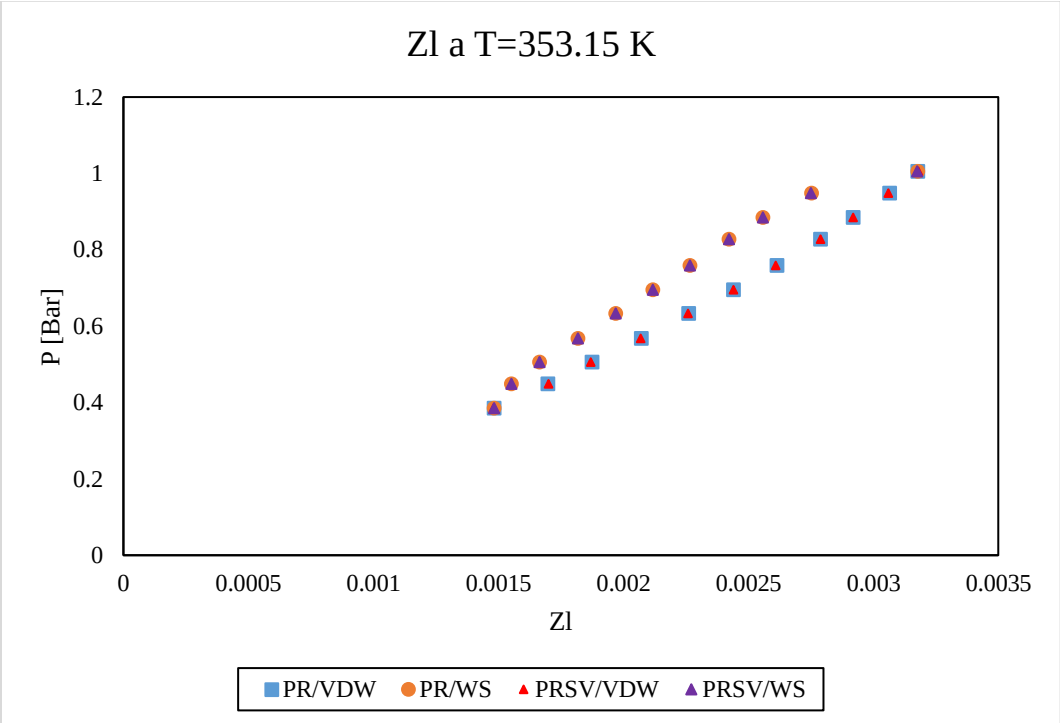

Figura 9. Gráfico comparativo de Z_l para el sistema Benceno-Tolueno a 353.15 K.

En las Figuras 10 - 13 se grafican los resultados de las densidades en fase líquida y vapor. Para los 4 modelos en las dos fases existe una relación proporcional directa, pues los valores de la densidad aumentan cuando aumenta la presión, exceptuando los modelos PR/WS y PRSV/WS en la fase líquida, donde aumenta en el rango de 0.183-0.42 bar para posteriormente disminuir hasta los 0.52 bar, todo esto para la temperatura de 333.15 K y para la temperatura de 353.15 K la densidad aumenta en el intervalo de 0.385-0.827 y después disminuye hasta los 1.005 bar. De igual manera se nota que para ambas temperaturas los valores de la densidad en la fase vapor son menores que en la fase líquida, esto debido a que los volúmenes de la fase vapor son mayores que los de la fase líquida.

En la fase vapor los datos obtenidos no presentan gran desviación respecto de los datos experimentales, tomando en cuenta que al tener condiciones de bajas presiones se usó la ecuación 107 para su cálculo. En la Tabla 14 se observa que conforme aumenta la temperatura el rango de presión el %Error es mayor.

Además, en la fase líquida con los modelos PR/VDW y PRSV/VDW los %Error son menores al 2 %, pero de igual forma que como ocurre con la fase vapor, incrementan conforme aumentan las condiciones del sistema, es decir, la tendencia podría mantenerse si se aleja de la idealidad. Con los modelos PR/WS y PRSV/WS se nota un error mayor, con una curva que se desvía considerablemente de los dos modelos anteriores, por lo cual se concluye que las reglas de mezclado de VDW se adaptan mejor a este tipo de sistemas al ser un sistema ideal.

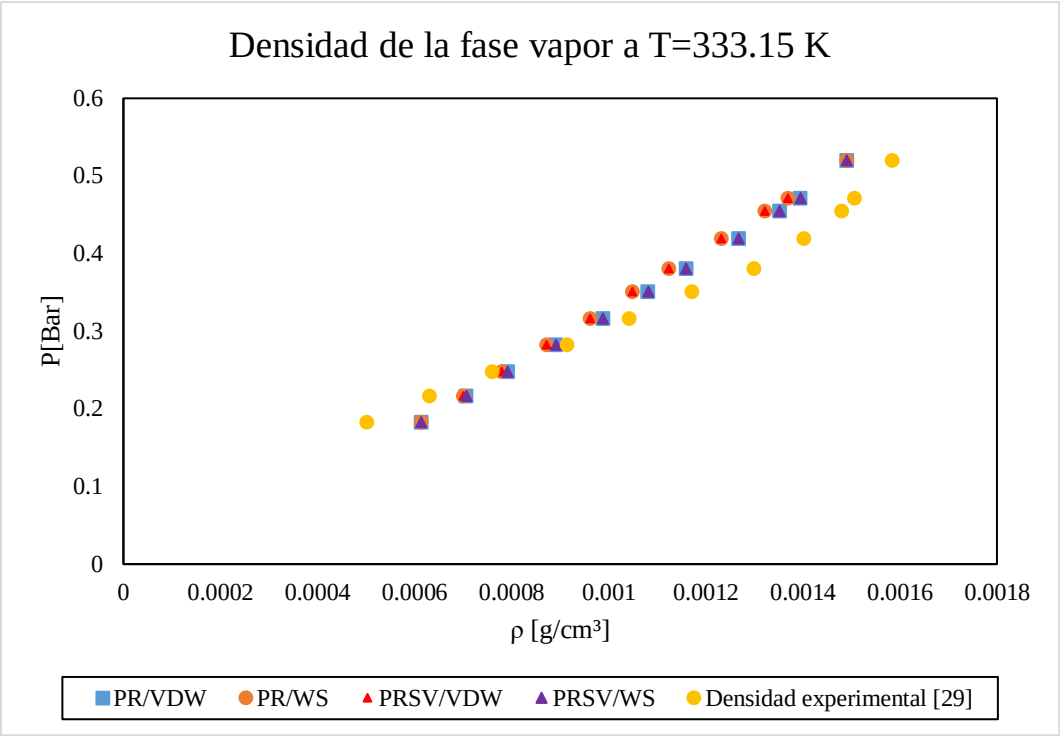

Figura 10. Gráfico comparativo de densidad en fase vapor para el sistema Benceno-Tolueno a 333.15 K.

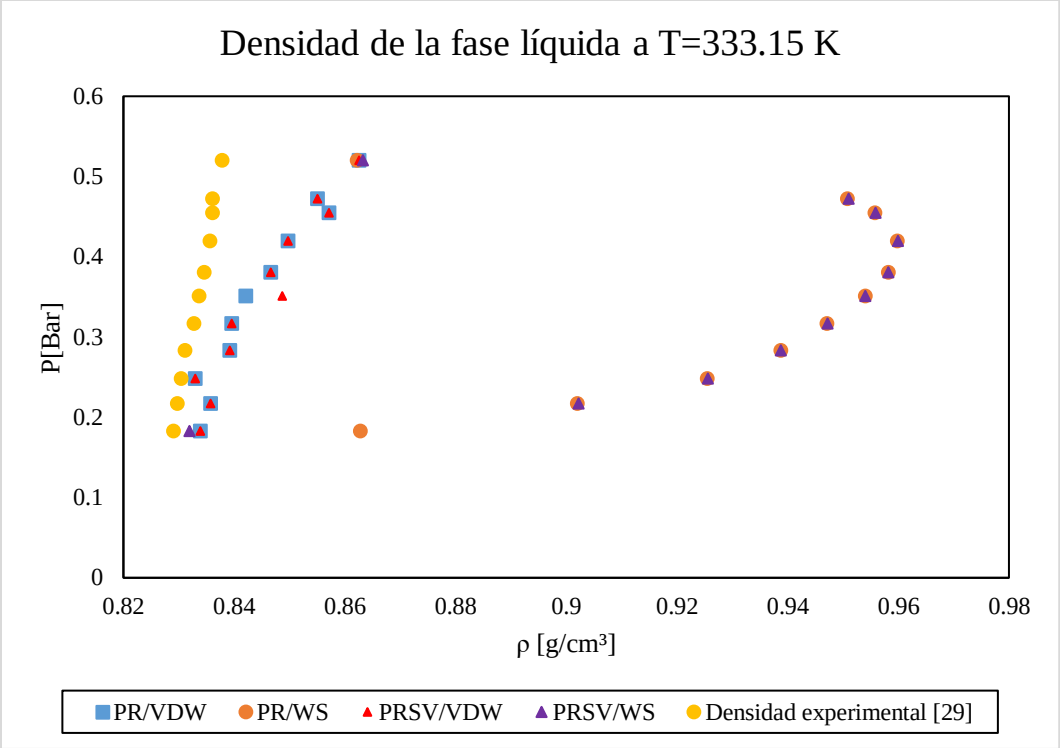

Figura 11. Gráfico comparativo de densidad en fase líquida para el sistema Benceno-Tolueno a 333.15 K.

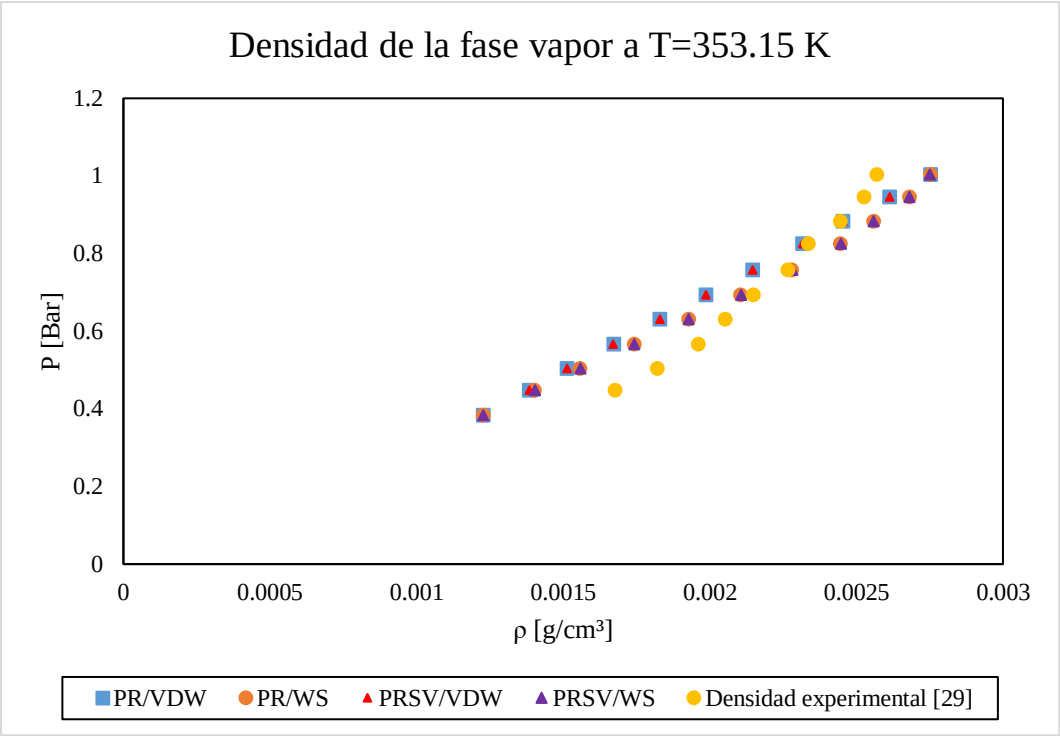

Figura 12. Gráfico comparativo de densidad en fase vapor para el sistema Benceno-Tolueno a 353.15 K.

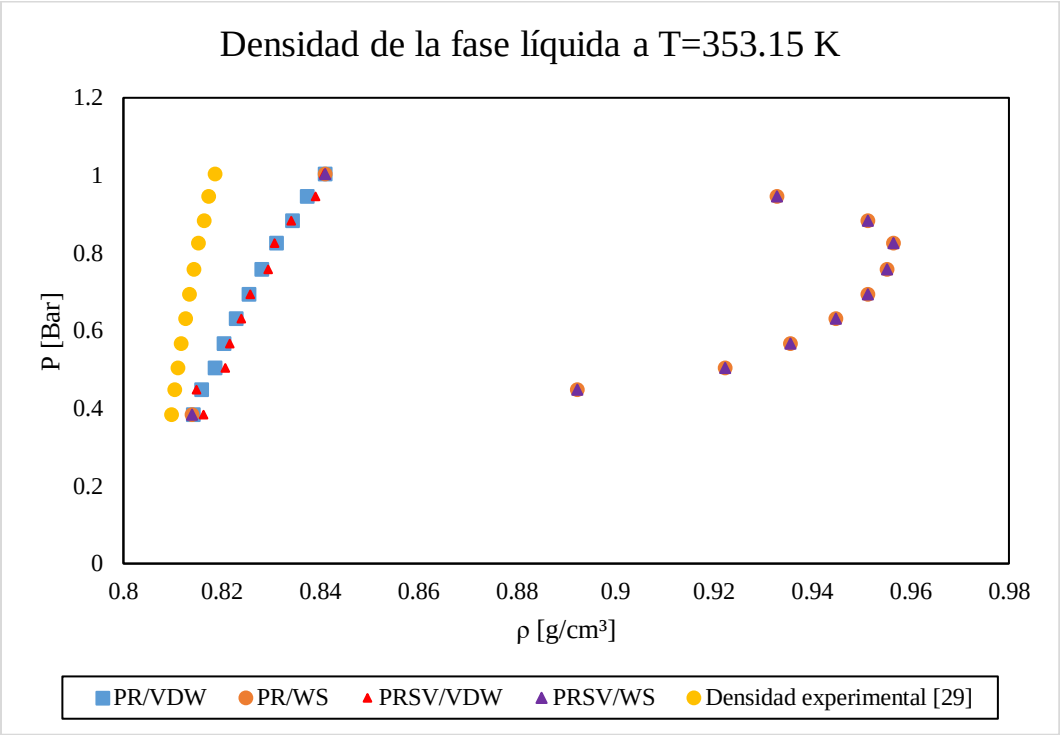

Figura 13. Gráfico comparativo de densidad en fase líquida para el sistema Benceno-Tolueno a 353.15 K.

Tabla 15. Error promedio entre densidades calculadas y experimentales del sistema Benceno-Tolueno a 333.15 y 353.15 K.

T = 333.15 K		**T=353.15 K**	
Modelo	**%Error (vapor)**	**Modelo**	**%Error (vapor)**
PR/VDW	10.02	PR/VDW	12.81
PR/WS	8.74	PR/WS	10.42
PRSV/VDW	10.02	PRSV/VDW	12.80
PRSV/WS	8.74	PRSV/WS	10.38
	%Error (líquido)		**%Error (líquido)**
PR/VDW	1.39	PR/VDW	1.54
PR/WS	11.45	PR/WS	12.81
PRSV/VDW	1.46	PRSV/VDW	1.64
PRSV/WS	11.13	PRSV/WS	12.83

En la Figura 14 se muestra el diagrama P-x-y del sistema estudiado a ambas temperaturas, en la parte de arriba a 353.15 K y en la baja a 333.15. Para cada diagrama de fase, la curva superior representa la composición del líquido y la curva inferior la composición del vapor. Se observa que las fracciones vapor calculadas con PR/VDW, PRSV/VDW, PR/WS y PRSV/WS se acercan en gran medida a las fracciones vapor del benceno calculadas por Lee et.al [29] por medio de la ecuación de SRK. Al ser considerado un sistema dentro de la idealidad por las condiciones de presión y temperatura a las que se encuentran los datos de equilibrio, se usó la ecuación de Antoine y la ley de Raoult para PR/VDW y PRSV/VDW, y para el caso de PR/WS y PRSV/WS al usar el modelo de NRTL en las reglas de mezclado, se emplearon los coeficientes de actividad calculados para emplear la ley de Raoult modificada para el cálculo de la fracción vapor.

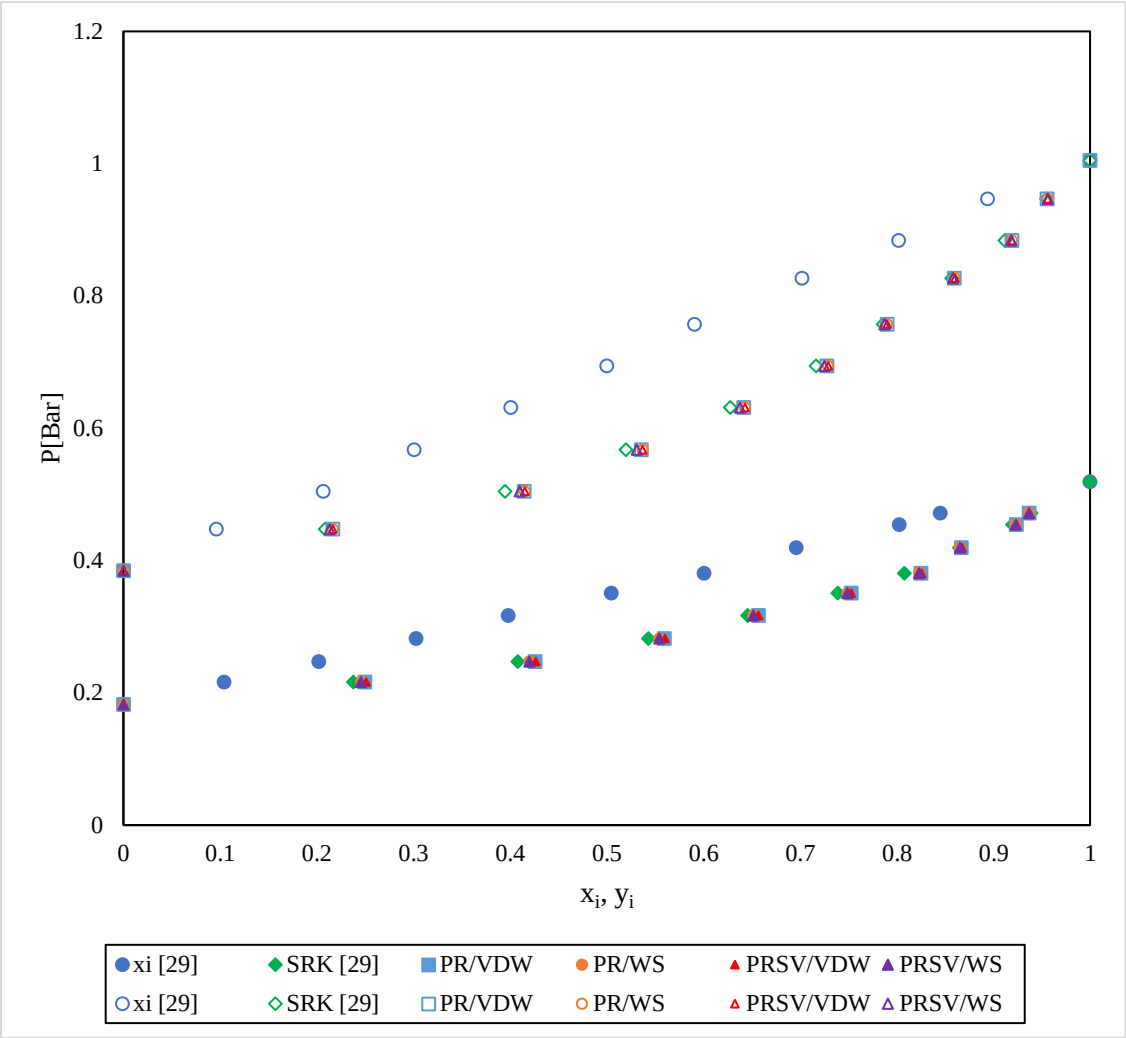

Figura 14. Diagrama P-x-y del sistema Benceno-Tolueno a 333.15 K (abajo) y 353.15 K (arriba).

Comportamiento de los factores de compresibilidad (Z_v y Z_l) y diagramas $T-x-y$ y $P-x-y$ a presiones y temperaturas moderadas

Las Figuras 15 y 16 muestran el cálculo de los factores de compresibilidad en la fase vapor y líquida con los modelos PR/VDW y PRSV/VDW, como función de la temperatura a 35 bar. Se observa que a bajas temperaturas el factor de compresibilidad del vapor es mayor y comienza a disminuir conforme aumenta la temperatura, es decir, es una relación inversamente proporcional. El factor en fase líquida Z_l disminuye conforme la temperatura decrece. Además, a temperaturas altas, los valores de Z_v se aleja de la idealidad, ya que son

menores que a temperaturas más bajas, Sin embargo, en la fase líquida ocurre un comportamiento opuesto, donde los factores de compresibilidad son mayores a altas temperaturas.

Para la estimación de la composición en la fase vapor, se utilizaron los coeficientes de fugacidad, debido a que el sistema se acerca más a una mezcla real, en un gas ideal la fugacidad y la presión son iguales por lo que el coeficiente de fugacidad es igual a 1, por lo tanto, se desprecia. Por las condiciones de equilibrio se calcularon los 4 coeficientes de fugacidad y posteriormente se obtuvo el diagrama T-x-y de la Figura 17 en donde se puede aprecias que contrario al diagrama P-x-y la curva superior muestra la composición del vapor y la inferior la composición del líquido. Se muestra que con ambas ecuaciones se obtienen prácticamente los mismos resultados, por lo que la modificación aplicada a la ecuación de Peng-Robinson no es significativa para la predicción del equilibrio en este sistema. Los datos se obtenidos se aprecian en la Tabla 16.

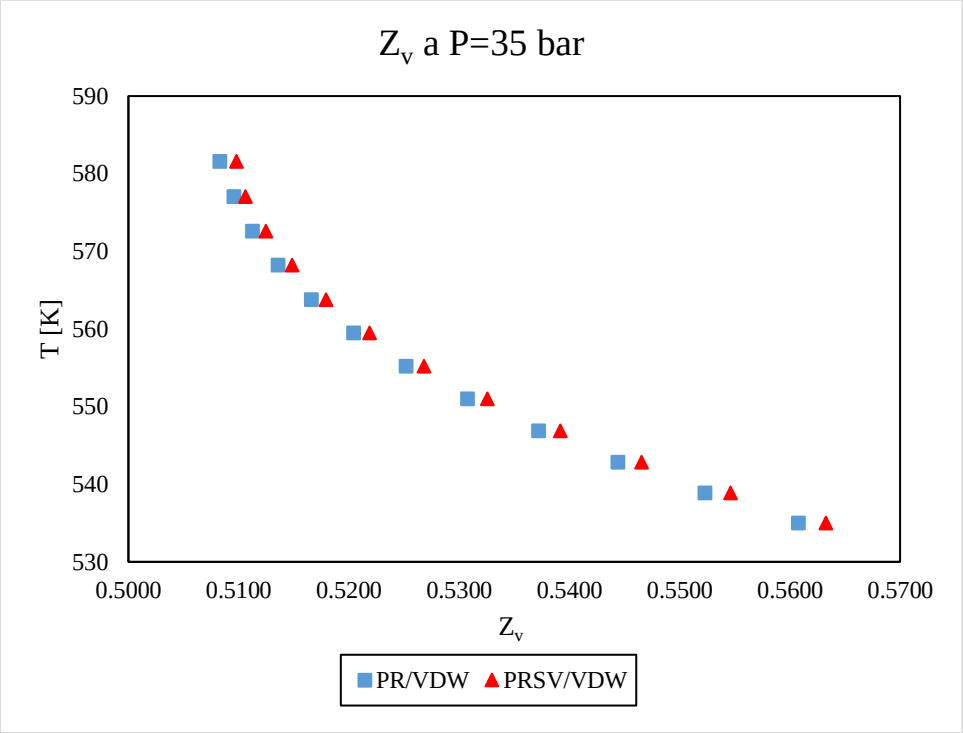

Figura 15. Gráfico comparativo de Z_v para el sistema Benceno-Tolueno a 35 bar.

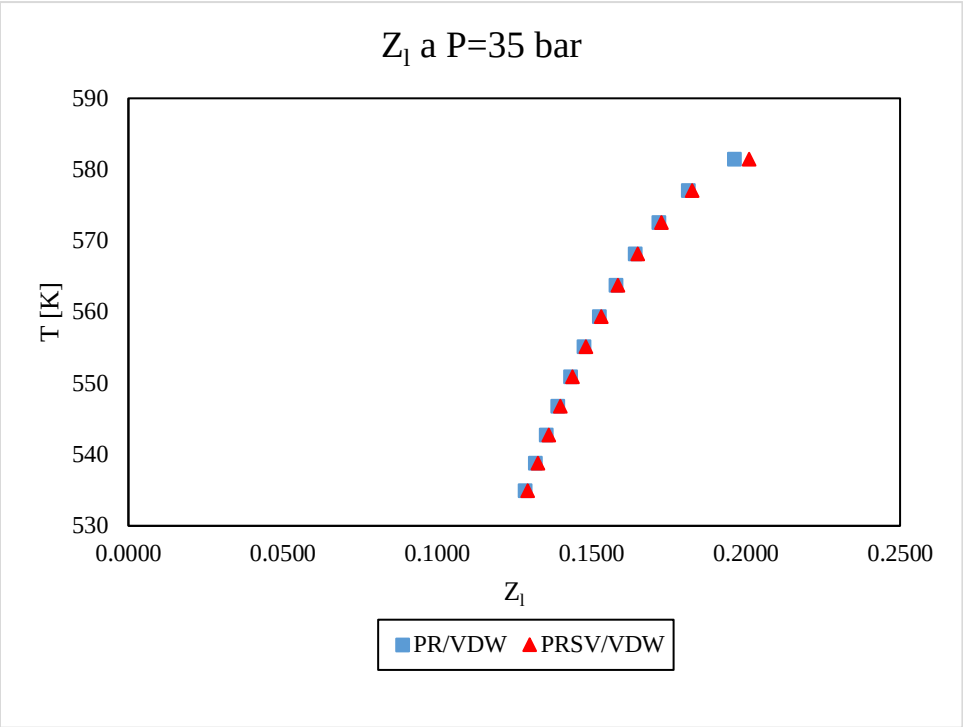

Figura 16. Gráfico comparativo de Z_l para el sistema Benceno-Tolueno a 35 bar.

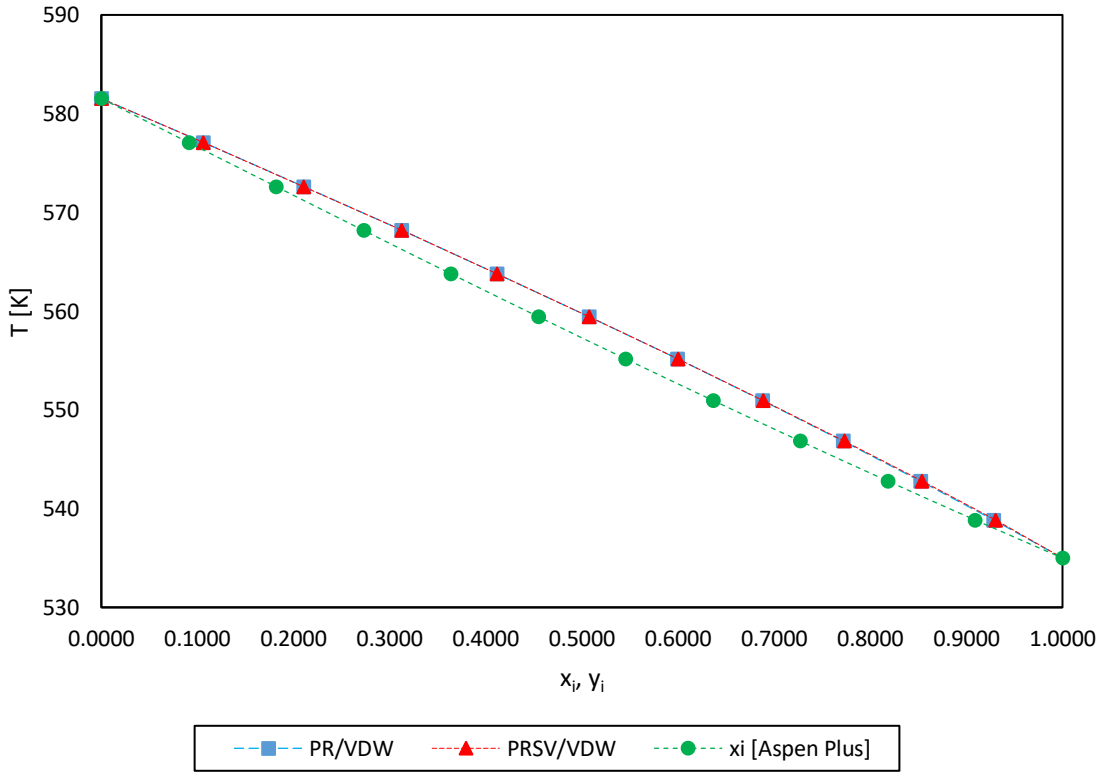

Figura 17. Diagrama T-x-y del sistema Benceno-Tolueno a 35 bar.

Tabla 16. Datos de ELV para el sistema Benceno-Tolueno estimados con PR/VDW y PRSV/VDW a 35 bar.

T [K]	x_i	y_i (PR/VDW)	y_i $(PRSV/VDW)$
581.533	0.0000	0.0000	0
577.072	0.0909	0.1060	0.1058
572.615	0.1818	0.2104	0.2102
568.181	0.2727	0.3123	0.3122
563.785	0.3636	0.4114	0.4112
559.443	0.4545	0.5071	0.5071
555.164	0.5455	0.5992	0.5995
550.958	0.6364	0.6875	0.6881
546.833	0.7273	0.7719	0.7729
542.796	0.8182	0.8522	0.8537
538.849	0.9091	0.9282	0.9303
534.997	1.0000	1.0001	1.0000

Las Figuras 18 y 19 muestran el comportamiento de los factores de compresibilidad en la fase vapor y líquida respecto de la presión a 500 K. Se observa que con el incremento de la presión el factor en fase vapor disminuye y el factor en fase líquida aumenta a presiones altas, el factor de compresibilidad en la fase vapor y en la fase líquida se aleja de la idealidad.

Para la estimación de la composición en la fase vapor, de igual forma se emplearon los coeficientes de fugacidad. Se calculan los coeficientes de fugacidad para construir el diagrama P-x-y de la Figura 20. Con ambas ecuaciones se obtienen los mismos resultados, por lo que nuevamente la modificación de la ecuación de Peng-Robinson no es significativa para la predicción del equilibrio en este sistema a las condiciones dadas. Los datos se muestran en la Tabla 17.

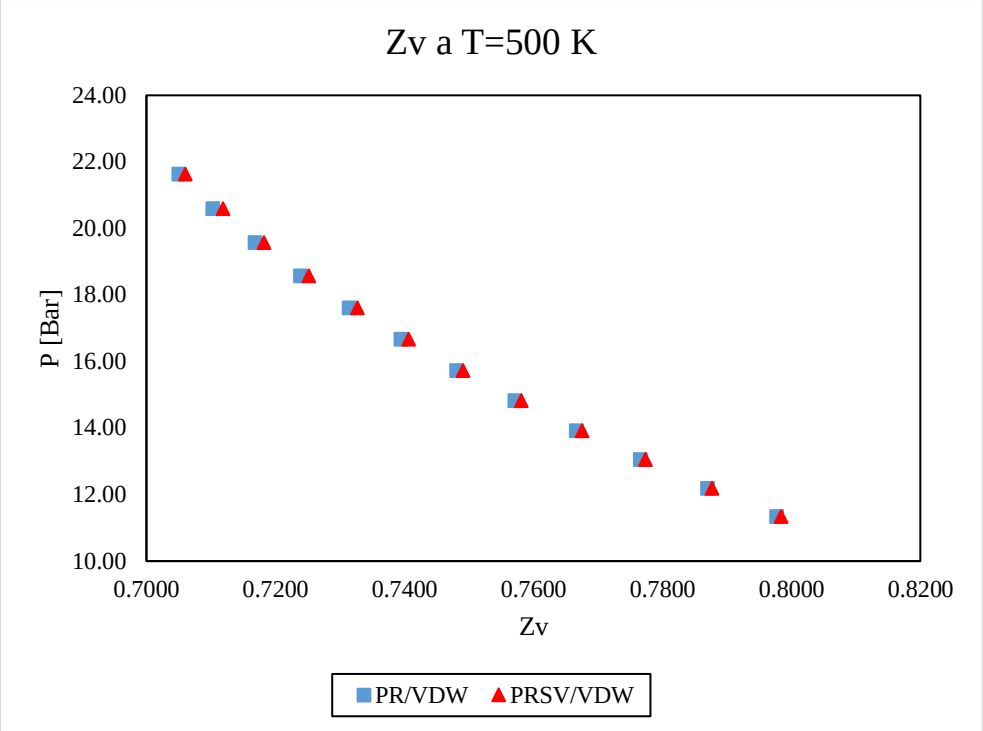

Figura 18. Gráfico comparativo de Z_v para el sistema Benceno-Tolueno a 500 K.

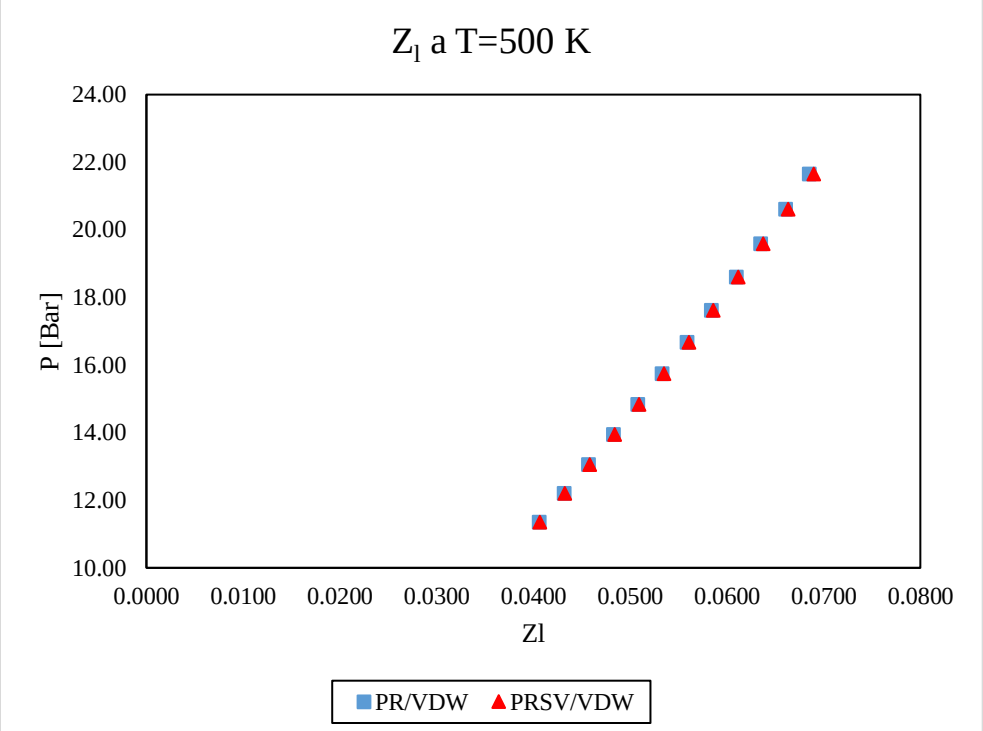

Figura 19. Gráfico comparativo de Z_l para el sistema Benceno-Tolueno a 500 K.

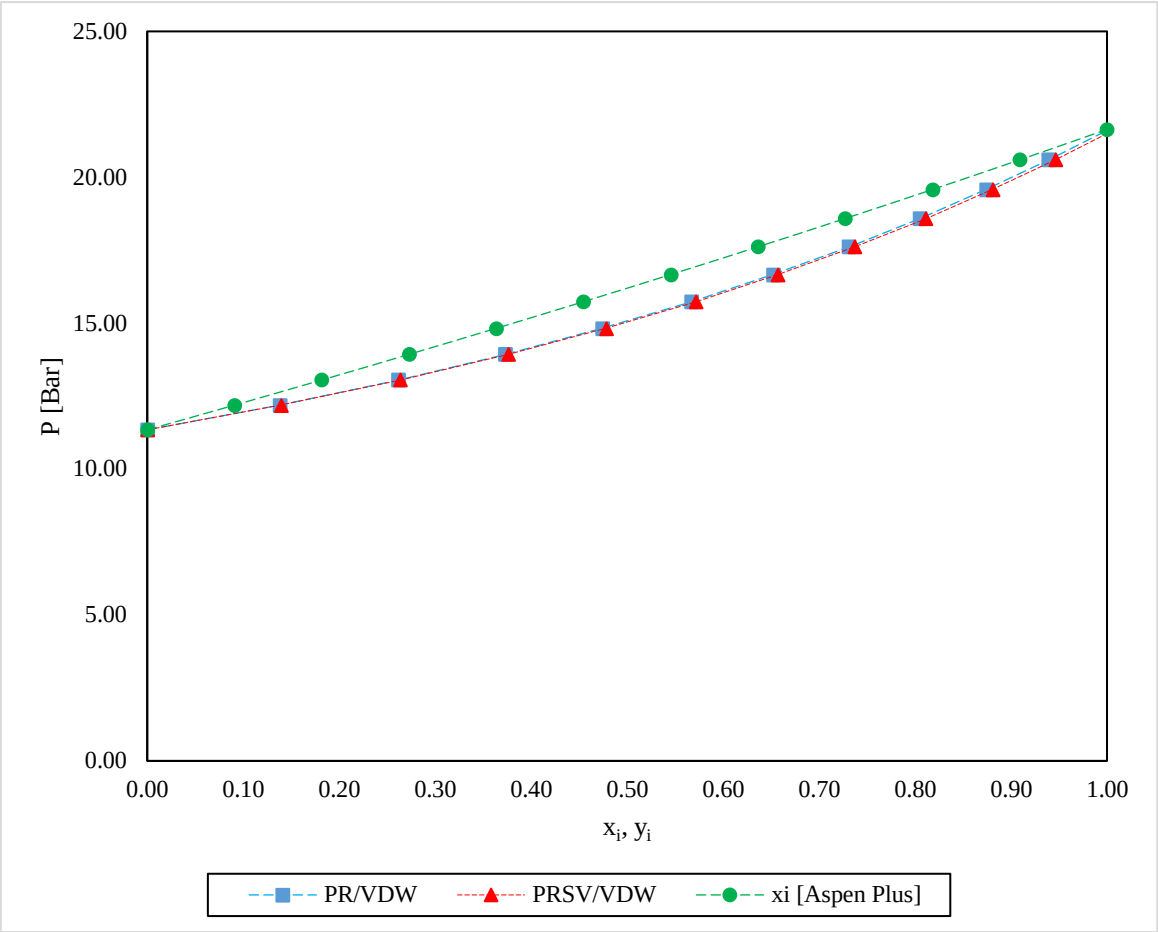

Figura 20. Diagrama P-x-y del sistema Benceno-Tolueno a 500 K.

Tabla 17. Datos de ELV para el sistema Benceno-Tolueno estimados con PR/VDW y PRSV/VDW a 550 K.

P [Bar]	x_i	y_i (PR/VDW)	y_i $(PRSV/VDW)$
11.3456	0	0	0
12.1921	0.0909	0.1383	0.1394
13.0537	0.1818	0.2618	0.2639
13.9312	0.2727	0.3731	0.3761
14.8255	0.3636	0.4743	0.4780
15.7374	0.4545	0.5669	0.5713
16.6679	0.5455	0.6522	0.6573

17.6180	0.6364	0.7312	0.7369
18.5890	0.7273	0.8050	0.8112
19.5820	0.8182	0.8741	0.8808
20.5987	0.9091	0.9392	0.9464
21.6404	1	1.0020	1.0084

Para el cálculo de las energías de Gibbs en exceso (G^E) se empleó el modelo NRTL y los resultados obtenidos se muestran graficados en la figura 21. Para ambos casos a 35 bar y 500 K, se puede notar que los resultados se acercan a cero, esto debido a que es un sistema no polar y por lo tanto simétrico. De igual manera se aprecia que ambas curvas presentan una pequeña desviación negativa respecto de la solución ideal lo que significa que es un sistema exotérmico, es decir, que libera energía.

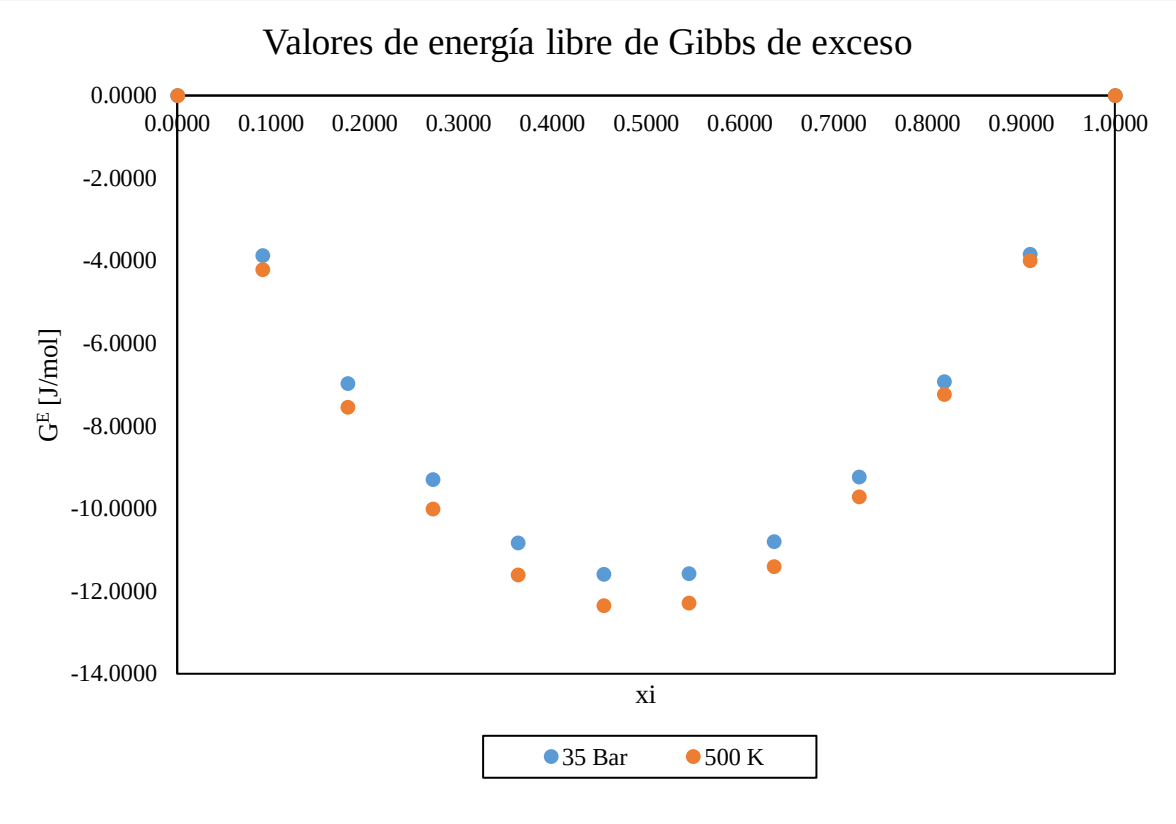

Figura 21. Energía de exceso de Gibbs del sistema Benceno-Tolueno a 35 bar y 500 K.

Conclusiones

En el presente trabajo se aplicó con éxito la ecuación de Peng-Robinson y Peng-Robinson-Stryjek-Vera al equilibrio líquido-vapor del sistema Benceno-Tolueno que es una mezcla de hidrocarburos no polar. Para la resolución de esta ecuación aplicada a una mezcla binaria se utilizaron las reglas de mezclado de Van der Waals y Wong-Sandler para PR y PRSV.

Las reglas de mezclado de Van der Waals se adaptaron mejor a las ecuaciones aplicadas a este tipo de sistema no polar, por lo que se concluye que las ecuaciones de estado de PR y PRSV en conjunto con las reglas de mezclado son una herramienta sencilla y poderosa para cálculos de equilibrio de mezclas de hidrocarburos.

Las ecuaciones fueron aplicables en un rango de presiones y temperaturas de bajas a moderadas, debido a que se obtuvieron resultados muy parecidos a los experimentales y a los del simulador, por lo que el cálculo de los factores de compresibilidad en ambas fases, coeficientes de fugacidad y fugacidades es confiable. Además, el cálculo de la energía de exceso libre de Gibbs muestra que este tipo de sistemas no presetan desviaciones tan alejadas de la idealidad, asimismo el sistema benceno-tolueno se asume una mezcla binaria exotérmica.

El método de Cardano es una buena opción para resolver los factores de compresibilidad Z_v y Z_l de manera algebraica aplicado a las ecuaciones de PR y PRSV para sistemas no polares, otorgando resultados satisfactorios y pueden servir como una primera aproximación o valor inicial en caso de emplear un método iterativo.

Referencias

[1] P. Ghosh, "Prediction of vapor-liquid equilibria using peng-robinson and soave-redlich-kwong equations of state," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 22, no. 5, pp. 379–399, 1999.

[2] M. H. Joshipura and R. J. Patel, "Modeling vapor pressure of fatty acid and fatty acid methyl esters using cubic equations of state," *Asia-Pacific J. Chem. Eng.*, vol. 10, pp. 170–177, 2015.

[3] J. Rodríguez, *Introducción a la termodinámica con algunas aplicaciones de ingeniería*, 1ra ed. México, D. F.

[4] C.-M. Hsieh and S.-T. Lin, "Determination of Cubic Equation of State Parameters for Pure Fluids from First Principle Solvation Calculations," *AIChE J.*, vol. 54, pp. 2174–2181, 2008.

[5] J. Smith, H. Van Ness, and M. Abbott, *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*, 7ma ed. México, D. F.: McGraw-HiII-Interamericana, 2005.

[6] Y. Cengel and M. Boles, *Termodinámica*, 8va ed. México, D.F.: McGraw-HiII-Interamericana, 2014.

[7] M. A. Al-Nimr, "Phase equilibrium analysis using cubic equation of state," *Int. J. Energy Res.*, vol. 21, no. 12, pp. 1133–1143, 1997.

[8] B. Bonilla and J. N. Herrera, "Revisando la ecuacion de van der Waals," *Rev. Mex. Física*, vol. 52, no. 1, pp. 65–77, 2006.

[9] Y. S. Wei and R. J. Sadus, "Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria," *AIChE J.*, vol. 46, no. 1, pp. 169–196, 2000.

[10] R. Clausius, "Ueber das Verhalten der Kohlensäure in Bezug auf Druck, Volumen und Temperatur," *Ann. Phys.*, vol. 245, no. 3, pp. 337–357, 1880.

[11] O. Chouaieb and A. Bellagi, "New attraction term for the Soave-redlich-kwong equation of state," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 85, no. 6, pp. 854–862, 2007.

[12] D. Y. Peng and D. B. Robinson, “A New Two-Constant Equation of State,” *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 15, no. 1, pp. 59–64, 1976.

[13] R. Z. Mercado, “Determinación de constantes óptimas para la ecuación de estado Peng- Robinson Stryjec-Vera (PRSV) a presiones elevadas,” *Acta Nov.*, vol. 4, no. 4, pp. 493–513, 2010.

[14] M. Llano-Restrepo and Y. M. Muñoz-Muñoz, “Combined chemical and phase equilibrium for the hydration of ethylene to ethanol calculated by means of the Peng-Robinson-Stryjek-Vera equation of state and the Wong-Sandler mixing rules,” *Fluid Phase Equilibria Elsevier*, vol. 307, no. 1, pp. 45–57, 2011.

[15] S. E. K. Fateen, M. M. Khalil, and A. O. Elnabawy, “Semi-empirical correlation for binary interaction parameters of the Peng-Robinson equation of state with the van der Waals mixing rules for the prediction of high-pressure vapor-liquid equilibrium,” *J. Adv. Res.*, vol. 4, no. 2, pp. 137–145, 2013.

[16] M. Kopp, “Fugacidad , Coeficiente de fugacidad y método Gamma / Phi para el equilibro vapor – líquido en mezclas,” *Dep. Ing. Química. Univ. la Front.*, pp. 1–11, 2019.

[17] M. Nakazawa *et al.*, “Bubble point pressures of binary mixtures of ethanol with propane, dimethyl ether or trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene and correlation with equations of state and Wong-Sandler mixing rules,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 522, pp. 1–7, 2020.

[18] J. Fréitez, Y. González, and E. Verruschi, “Predicción del equilibrio líquido-vapor de mezclas de hidrógeno y diesel usando Peng Robinson.,” *REDIP. UNEXPO. VRB*, vol. 5, no. 3, pp. 835–850, 2015.

[19] T. Engel and R. Philip, *Introducción a la Fisicoquímica: Termodinámica*, 1ra ed. Naucalpan de Juárez, Edo. de México: Pearson Educación de México, 2007.

[20] J. M. Prausnitz, R. N. Linchtenthaler, and E. Gomes de Azevedo, *Termodinámica molecular de los equilibrios de Fases*, 3ra ed. Madrid, España: Prentice Hall, 2000.

[21] J. V. Uspensky, *Teoría de ecuaciones*. México, D. F.: Editorial Limusa, S.A. de C.V. Grupo Noriega Editores, 1998.

[22] U. K. Deiters, "Calculation of Densities from Cubic Equations of State," *AIChE J.*, vol. 48, no. 4, pp. 882–886, 2002.

[23] J. M. Stellman, "Propiedades de los hidrocarburos aromáticos" *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. Guía de productos químicos*. pp. 282–295, [Online]. Available:https://www.insst.es/documents/94886/162038/6.+Hidrocarburos+aromáticos+-+Hidrocarburos+aromáticos+halogenados++-+Hidrocarburos+poliaromáticos++-+Isocianatos+-+Cetonas.

[24] J. M. McIntosh, *Organic Chemistry Fundamentals and Concepts*. Berlin, Boston: De Gruyte, 2018.

[25] National Center for Biotechnology Information, "PubChem Compound Summary for CID 1140, Toluene," 2022. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Toluene.

[26] H. Zhao and S. N. Lvov, "Phase behavior of the CO2-H2O system at temperatures of 273-623 K and pressures of 0.1-200 MPa using Peng-Robinson-Stryjek-Vera equation of state with a modified Wong-Sandler mixing rule: An extension to the CO2-CH4-H2O system," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 417, pp. 96–108, 2016.

[27] H. Binous, "Applications of the Peng-Robinson Equation of State Using Mathematica," *Chem. Eng. Educ.*, vol. 42, no. 1, pp. 47–51, 2008.

[28] S. M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. University of Kansas: Butterworth-Heinemann, 1985.

[29] K. J. Lee, W. K. Chen, L. S. Lee, C. M. J. Chang, and J. W. Ko, "Isothermal vapor-liquid equilibria for binary mixtures of benzene, toluene, m-xylene, and N-methylformamide at 333.15 K and 353.15 K," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 280, no. 1–2, pp. 42–48, 2009.

[30] R. Stryjek and J. H. Vera, "PRSV: An improved peng—Robinson equation of state for pure compounds and mixtures," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 64, no. 2, pp. 323–333, 1986.

Anexo A
Desarrollo algebraico de las reglas de mezclado

Reglas de mezclado de Van der Waals

- **PR y PRSV**

Ambas comparten la ecuación polinomial

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (81)$$

Para una mezcla de 2 componentes

Componente 1 = i componente 2 = j

Para el parámetro A, se resuelve la sumatoria para obtener la ecuación 86

$$A = \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} x_i x_j A_{ij}$$

$$A = \sum_{i=1}^{2} x_i x_1 A_{i1} + x_i x_2 A_{i2}$$

$$A = x_1^2 A_{11} + 2x_1 x_2 A_{12} + x_2^2 A_{22}$$

$$A = x_i^2 A_i + 2x_i x_j A_{ij} + x_j^2 A_j \quad (86)$$

A_i y A_j son para las especies puras y A_{ij} para coeficientes cruzados

Para el parámetro B, se resuelve la sumatoria para obtener la ecuación 88

$$B = \sum_{i=1}^{2} x_i B_i$$

$$B = x_1 B_1 + x_2 B_2$$

$$B = x_i B_i + x_j B_j \quad (88)$$

Reglas de mezclado de Wong-Sandler

- **PR y PRSV**

Ambas comparten la ecuación polinomial

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (81)$$

Para una mezcla de 2 componentes

Componente 1 = i componente 2 = j

Para el parámetro A

$$\frac{A}{RT} = \frac{QD}{1 - D} \quad (89)$$

$$B = \frac{Q}{1 - D} \quad (90)$$

Para el término Q, se resuelve la sumatoria para obtener la ecuación 91

$$Q = \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} x_i x_j \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{ij}$$

$$Q = \sum_{i=1}^{2} x_i x_1 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{i1} + x_i x_2 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{i2}$$

$$Q = x_1 x_1 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{11} + x_2 x_1 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{21} + x_1 x_2 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{12} + x_2 x_2 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{22}$$

$$Q = x_i^2 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_i + 2x_i x_j \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{ij} + x_j^2 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_j \quad (91)$$

Para el término D, se resuelve la sumatoria para obtener la ecuación 93

$$D = \sum_{i=1}^{2} x_i \frac{A_i}{B_i RT} + \frac{g^E}{C_w RT}$$

$$D = x_1 \frac{A_1}{B_1 RT} + x_2 \frac{A_2}{B_2 RT} + \frac{g^E}{C_w RT}$$

$$D = x_i \frac{A_i}{B_i RT} + x_i \frac{A_j}{B_j RT} + \frac{g^E}{C_w RT} \tag{93}$$

Regla de mezclado para coeficientes de fugacidad por medio del factor de compresibilidad para PR y PRSV

Se resuelven las sumatorias de las ecuaciones 99 y 100

$$\phi_{v_i} = \frac{B_i}{B}(Z_v - 1) - \ln(Z_v - B) + \frac{A}{2.828\,B}\left[\frac{2\sum_j y_j A_{ij}}{A} - \frac{B_i}{B}\right] ln\left[\frac{Z_v + 2.414B}{Z_v - 0.414\,B}\right] \tag{99}$$

$$\phi_{v_i} = \frac{B_i}{B}(Z_v - 1) - \ln(Z_v - B) + \frac{A}{2.828\,B}\left[\frac{2}{A}[y_i A_i + y_j A_{ij} - \frac{B_i}{B}\right] ln\left[\frac{Z_v + 2.414B}{Z_v - 0.414\,B}\right]$$

$$\phi_{v_j} = \frac{B_j}{B}(Z_v - 1) - \ln(Z_v - B) + \frac{A}{2.828\,B}\left[\frac{2}{A}(y_i A_{ij} + y_j A_j) - \frac{B_j}{B}\right] ln\left[\frac{Z_v + 2.414B}{Z_v - 0.414\,B}\right]$$

$$\phi_{l_i} = \frac{B_i}{B}(Z_l - 1) - \ln(Z_l - B) + \frac{A}{2.828\,B}\left[\frac{2\sum_j y_j A_{ij}}{A} - \frac{B_i}{B}\right] ln\left[\frac{Z_l + 2.414B}{Z_l - 0.414\,B}\right] \tag{100}$$

$$\phi_{l_i} = \frac{B_i}{B}(Z_l - 1) - \ln(Z_l - B) + \frac{A}{2.828\,B}\left[\frac{2}{A}[y_i A_i + y_j A_{ij} - \frac{B_i}{B}\right] ln\left[\frac{Z_l + 2.414B}{Z_l - 0.414\,B}\right]$$

$$\phi_{l_j} = \frac{B_j}{B}(Z_l - 1) - \ln(Z_l - B) + \frac{A}{2.828\,B}\left[\frac{2}{A}(y_i A_{ij} + y_j A_j) - \frac{B_j}{B}\right] ln\left[\frac{Z_l + 2.414B}{Z_l - 0.414\,B}\right]$$

Anexo B
Códigos de programación

Código del modelo termodinámico de PR/VDW para compuestos puros y mezclas binarias usando coeficientes de fugacidad (P=cte)

```
import cmath
import numpy as np
import pandas as pd

#Método de cardano para resolver la ecuación de Peng-Robinson
#Forma Polinomial
#Z^3-(1-B)Z^2+(A-3B^2-2B)Z-(AB-B^2-B^3)=0


num=input("Elige a que sistema se aplicara la EEC:  (1) Compuesto Puro, \
(2) Mezcla binaria: ")


if num==1:
    print('Elegiste Compuesto Puro')
    comp=raw_input("Escribe el nombre del compuesto: ")

    print('Dame las propiedades del compuesto')

    P=float(input("Dame el valor de la presion a la que se encuentra el compuesto en Bar: "))
    T=float(input("Dame el valor de la temperatura a la que se encuentra el compuesto en K : "))
    print('Dame las propiedades criticas del compuesto')
    Tc=float(input('Dame la Temperatura critica en K : '))
    Pc=float(input('Dame la Presion critica en Bar : '))
    W=float(input('Dame el Factor acentrico : '))

    Tr=T/Tc
    Pr=P/Pc
    print(Tr)
    print(Pr)

    m=0.37464+(1.54226*W)-(0.26992*(W**2))
    print(m)
    alfa=(1.0+ m*(1.0-(Tr**0.5)))**2

    print(alfa, "alfa")
```

```
    A=(0.45724*alfa*Pr)/(Tr**2)
    print (A, "A")
    B=(0.07780*Pr)/Tr
    print (B, "B")

    b=-(1-B)
    print(b, "b")
    c=A-(3*B**2)-(2*B)
    print(c, "c")
    d=-((A*B-(B**2)-(B**3)))
    print(d, "d")


    #Algoritmo de Cardano

    #Calcular el término p
    p=c-(b**2)/3
    print(p, "p")
    #Calcular el término q
    q=d-(b*c)/3+(2*b**3)/27
    print (q, "q")

    #Calcular el discriminante "d"
    dis=(p/3)**3+(q/2)**2
    print(dis, "d")


    #Condicional

    if dis>0 :
        A1=np.cbrt(-q/2+np.sqrt(dis))
        B1=+np.cbrt(-q/2-np.sqrt(dis))

        Z1=A1+B1-b/3
        Z2=(-0.5)*(A1+B1)-(b/3)+cmath.sqrt(-1)*((3)**(0.5))/2*(A1-B1)
        Z3=(-0.5)*(A1+B1)-(b/3)-cmath.sqrt(-1)*((3)**(0.5))/2*(A1-B1)

        print('La solución tiene 1 raíz real y 2 raíces imaginarias')
```

```
    else :
        phi=cmath.acos(-q/2*np.sqrt(-27/p**3))
        Z1=2*np.sqrt(-p/3)*cmath.cos(phi/3)-b/3
        Z2=2*np.sqrt(-p/3)*cmath.cos((phi+2*cmath.pi)/3)-b/3
        Z3=2*np.sqrt(-p/3)*cmath.cos((phi+2*2*cmath.pi)/3)-b/3

        print('La solución tiene 3 raíces reales')

    print('El valor de Z1 es: ', Z1)
    print('El valor de Z2 es: ', Z2)
    print('El valor de Z3 es: ', Z3)


elif num==2:
    print('Elegiste Mezcla binaria')



    n=int(input("Dime cuantos valores tienes:"))
    TM=np.zeros((n))

    for r in range (0,n):
        TM[(r)]=float(input("Elemento de Temperatura["+str(r+1)+"]: "))
    print("Los valores de TM son:", TM)

    yi=np.zeros((n))

    for c in range (0,n):
        yi[(c)]=float(input("Composicion molar ["+str(c+1)+"]: "))
    print("Los valores de composición son: ", yi)



    PM=float(input("Dame el valor de la Presion a la que se encuentra la mezcla en Bar : "))
    R=83.14 #Bar cm3/ mol K
    Kij=0.0
    Tci=562.2 #K
    Pci=48.98 #Bar
```

```
    Wi=0.210

    Tcj=591.8 #K
    Pcj=41.06 #Bar
    yj=1-yi
    Wj=0.262

    #Cálculos para el primer compuesto

    Tri=TM/Tci
    Pri=PM/Pci
    print(Tri)
    print(Pri)
    print(yj,"yj")

    mi=0.37464+(1.54226*Wi)-(0.26992*(Wi**2))
    print(mi)
    alfai=(1.0+ mi*(1.0-(Tri**0.5)))**2

    print(alfai, "alfa del primer compuesto")

    Ai=(0.45724*alfai*Pri)/(Tri**2)
    print (Ai, "Ai")
    Bi=(0.07780*Pri)/Tri
    print (Bi, "Bi")

    #Cálculos para el segundo compuesto

    Trj=TM/Tcj
    Prj=PM/Pcj
    print(Tri)
    print(Pri)

    mj=0.37464+(1.54226*Wj)-(0.26992*(Wj**2))
    print(mj)
    alfaj=(1.0+ mj*(1.0-(Trj**0.5)))**2

    print(alfaj, "alfa del segundo compuesto")
```

```
Aj=(0.45724*alfaj*Prj)/(Trj**2)
print (Aj, "Aj")
Bj=(0.07780*Prj)/Trj
print (Bj, "Bj")

#Cálculo para el parámetro A cruzado

Aij=(1-Kij)*((Ai*Aj)**0.5)

#Cálculo para A de la mezcla

AM=((yi**2)*Ai)+(2*yi*yj*Aij)+((yj**2)*Aj)
print(AM, "AM")

#Cálculo del parámetro B de la mezcla

BM=(yi*Bi)+(yj*Bj)
print(BM, "BM")


#Coeficientes de la ecuación cúbica en la mezcla
bm=-(1-BM)
print(bm, "bm")
cm=AM-(3*BM**2)-(2*BM)
print(cm, "cm")
dm=-((AM*BM-(BM**2)-(BM**3)))
print(dm, "dm")


#Algoritmo de Cardano

#Calcular el término p
p=cm-(bm**2)/3
print(p, "p")
#Calcular el término q
q=dm-(bm*cm)/3+(2*bm**3)/27
print (q, "q")
```

```
#Calcular el discriminante "d"
dis=(p/3)**3+(q/2)**2
print(dis, "dis")


#Condicional

for i in dis:
    if i>0:
         A1=np.cbrt(-q/2+np.sqrt(dis))
         B1=+np.cbrt(-q/2-np.sqrt(dis))

         Z1=A1+B1-bm/3
         Z2=(-0.5)*(A1+B1)-(bm/3)+np.sqrt(-1)*((3)**(0.5))/2*(A1-B1)
         Z3=(-0.5)*(A1+B1)-(bm/3)-np.sqrt(-1)*((3)**(0.5))/2*(A1-B1)

    #print('La solución tiene 1 raíz real y 2 raíces imaginarias')

    else:
        phi=np.arccos(-q/2*np.sqrt(-27/p**3))
        Z1=2*np.sqrt(-p/3)*np.cos(phi/3)-bm/3
        Z2=2*np.sqrt(-p/3)*np.cos((phi+2*cmath.pi)/3)-bm/3
        Z3=2*np.sqrt(-p/3)*np.cos((phi+2*2*cmath.pi)/3)-bm/3

    #print('La solución tiene 3 raíces reales')

#Cálculo de los coeficientes de fugacidad

a1=(Bi/BM)*(Z1-1)
a2=(Bi/BM)*(Z2-1)
a3=(Bj/BM)*(Z1-1)
a4=(Bj/BM)*(Z2-1)

b1=np.log(Z1-BM)
b2=np.log(Z2-BM)

```

```
    c1=AM/(2.828*BM)

    d1=((2/AM)*((yi*Ai)+(yj*Aij)))-(Bi/BM)
    d2=((2/AM)*((yi*Aij)+(yj*Aj)))-(Bj/BM)

    e1=np.log((Z1+2.414*BM)/(Z1-0.414*BM))
    e2=np.log((Z2+2.414*BM)/(Z2-0.414*BM))

    cf1v=np.exp(a1-b1-c1*d1*e1)
    cf1l=np.exp((a2-b2)-(c1*d1*e2))
    cf2v=np.exp((a3-b1)-(c1*d2*e1))
    cf2l=np.exp((a4-b2)-(c1*d2*e2))


    #Cálculo de fugacidades
    fil=cf1l*yi*PM
    xi=(cf1l*yi)/cf1v

    fjl=cf2l*yj*PM
    xj=(cf2l*yj)/cf2v


    #Resultados en tabla

    df = pd.DataFrame()
    df['xi']=yi
    df['Temp']=TM
    df['yi']=xi
    df['Zv']=Z1
    df['Zl']=Z2
    df['CF1V']=cf1v
    df['CF2V']=cf2v
    df['CF1L']=cf1l
    df['CF2L']=cf2l

    print(df)
```

Código del modelo termodinámico de PRSV/VDW para mezclas binarias usando coeficientes de fugacidad

```
elif num==2:
    print('Elegiste Mezcla binaria')


    PM=float(input("Dame el valor de la presion a la que se encuentra la mezcla: "))
    TM=float(input("Dame el valor de la temperatura a la que se encuentra la mezcla en K : "))
    #TM=333.15 #K
    Kij=0.0
    Tci=562.2 #K
    Pci=48.98 #Bar
    Wi=0.210

    yi=float(input('Dame la fraccion y : '))

    Tcj=591.8 #K
    Pcj=41.06 #Bar
    yj=1-yi
    Wj=0.262

    #Cálculos para el primer compuesto

    Tri=TM/Tci
    Pri=PM/Pci
    print(Tri)
    print(Pri)

    if Tri>= 1:

        mi=0.378893+(1.4897153*Wi)-(0.17131848*(Wi**2))+(0.0196544*(Wi**3))
        print(mi)

    else:
        mi0=0.378893+(1.4897153*Wi)-(0.17131848*(Wi**2))+(0.0196544*(Wi**3))
        ki1=float(input('Dame el valor de k1 del primer compuesto: '))
        mi=mi0+((ki1*(1+(Tri**0.5)))*(0.7-Tri))
        print(mi)

    alfai=(1.0+ mi*(1.0-(Tri**0.5)))**2

    Ai=(0.45724*alfai*Pri)/(Tri**2)
    print (Ai, "Ai")
    Bi=(0.07780*Pri)/Tri
    print (Bi, "Bi")

    #Cálculos para el segundo compuesto

    Trj=TM/Tcj
    Prj=PM/Pcj
    print(Tri)
    print(Pri)

    if Trj>= 1:

        mj=0.378893+(1.4897153*Wj)-(0.17131848*(Wj**2))+(0.0196544*(Wj**3))
        print(mj)

    else:
        mj0=0.378893+(1.4897153*Wj)-(0.17131848*(Wj**2))+(0.0196544*(Wj**3))
        kj1=float(input('Dame el valor de k1 del segundo compuesto: '))
        mj=mj0+((kj1*(1+(Trj**0.5)))*(0.7-Trj))
        print(mj)

    alfaj=(1.0+ mj*(1.0-(Trj**0.5)))**2

    print(alfaj, "alfa del segundo compuesto")

    Aj=(0.45724*alfaj*Prj)/(Trj**2)
    print (Aj, "Aj")
    Bj=(0.07780*Prj)/Trj
    print (Bj, "Bj")

    #Cálculo para el parámetro A cruzado

    Aij=(1-Kij)*((Ai*Aj)**0.5)
```

```
    #Cálculo para A de la mezcla

    AM=((yi**2)*Ai)+(2*yi*yj*Aij)+((yj**2)*Aj)


    #Cálculo del parámetro B de la mezcla

    BM=(yi*Bi)+(yj*Bj)


    #Coeficientes de la ecuación cúbica en la mezcla
    bm=-(1-BM)
    print(bm, "bm")
    cm=AM-(3*BM**2)-(2*BM)
    print(cm, "cm")
    dm=-((AM*BM-(BM**2)-(BM**3)))
    print(dm, "dm")


    #Algoritmo de Cardano

    #Calcular el término p
    p=cm-(bm**2)/3
    print(p, "p")
    #Calcular el término q
    q=dm-(bm*cm)/3+(2*bm**3)/27
    print (q, "q")

    #Calcular el discriminante "d"
    dis=(p/3)**3+(q/2)**2
    print(dis, "dis")

    #Condicional

    if dis>0 :

        A1=np.cbrt(-q/2+np.sqrt(dis))
        B1=+np.cbrt(-q/2-np.sqrt(dis))


        Z1=A1+B1-bm/3
        Z2=(-0.5)*(A1+B1)-(bm/3)+cmath.sqrt(-1)*((3)**(0.5))/2*(A1-B1)
        Z3=(-0.5)*(A1+B1)-(bm/3)-cmath.sqrt(-1)*((3)**(0.5))/2*(A1-B1)

        print('La solución tiene 1 raíz real y 2 raíces imaginarias')

    else :
        phi=cmath.acos(-q/2*np.sqrt(-27/p**3))
        Z1=2*np.sqrt(-p/3)*cmath.cos(phi/3)-bm/3
        Z2=2*np.sqrt(-p/3)*cmath.cos((phi+2*cmath.pi)/3)-bm/3
        Z3=2*np.sqrt(-p/3)*cmath.cos((phi+2*2*cmath.pi)/3)-bm/3

        print('La solución tiene 3 raíces reales')

    print('El valor de Z1 es: ',"{0:.5f}".format(Z1))
    print('El valor de Z2 es: ', "{0:.5f}".format(Z2))
    print('El valor de Z3 es: ', "{0:.5f}".format(Z3))


    #Cálculo de los coeficientes de fugacidad

    a1=(Bi/BM)*(Z1-1)
    a2=(Bi/BM)*(Z2-1)
    a3=(Bj/BM)*(Z1-1)
    a4=(Bj/BM)*(Z2-1)

    b1=np.log(Z1-BM)
    b2=np.log(Z2-BM)

    c1=AM/(2.828*BM)

    d1=((2/AM)*((yi*Ai)+(yj*Aij)))-(Bi/BM)
    d2=((2/AM)*((yi*Aij)+(yj*Aj)))-(Bj/BM)

    e1=np.log((Z1+2.414*BM)/(Z1-0.414*BM))
    e2=np.log((Z2+2.414*BM)/(Z2-0.414*BM))

    cf1v=np.exp(a1-b1-c1*d1*e1)
    cf1l=np.exp((a2-b2)-(c1*d1*e2))
    cf2v=np.exp((a3-b1)-(c1*d2*e1))
    cf2l=np.exp((a4-b2)-(c1*d2*e2))


    #Cálculo de fugacidades
    fil=cf1l*yi*PM
    xi=(cf1l*yi)/cf1v

    fjl=cf2l*yj*PM
    xj=(cf2l*yj)/cf2v

    print('El valor de yi es: ', "{0:.5f}".format(xi))
```

Código del modelo termodinámico de PR/WS para mezclas binarias usando el modelo de actividad NRTL

```
elif num==2:
    print('Elegiste Mezcla binaria')

    n=int(input("Dime cuantos valores tienes:"))
    PM=np.zeros((n))

    #PM=float(input("Dame el valor de la presion a la que se encuentra la mezcla en Bar: "))
    for r in range (0,n):
        PM[(r)]=float(input("Elemento de Presion["+str(r+1)+"]: "))
    print("Los valores de P son:", PM)

    xi=np.zeros((n))

    for c in range (0,n):
        xi[(c)]=float(input("Composicion molar ["+str(c+1)+"]: "))
    print("Los valores de composición son: ", xi)

    TM=float(input("Dame el valor de la temperatura a la que se encuentra la mezcla en K : "))
    R=8.314 #J/mol K

    Kij=0.0
    Tci=562.2 #K
    Pci=48.98 #Bar
    Wi=0.210

    Tcj=591.8 #K
    Pcj=41.06 #Bar
    xj=1-xi
    Wj=0.262

    #Cálculos para el primer compuesto

    Tri=TM/Tci
    Pri=PM/Pci
    print(Tri)
    print(Pri)
    print(xj,"xj")
```

```
    mi=0.37464+(1.54226*Wi)-(0.26992*(Wi**2))
    print(mi)
    alfai=(1.0+ mi*(1.0-(Tri**0.5)))**2

    print(alfai, "alfa del primer compuesto")

    Ai=(0.45724*alfai*Pri)/(Tri**2)
    print (Ai, "Ai")
    Bi=(0.07780*Pri)/Tri
    print (Bi, "Bi")

    #Cálculos para el segundo compuesto

    Trj=TM/Tcj
    Prj=PM/Pcj
    print(Tri)
    print(Pri)

    mj=0.37464+(1.54226*Wj)-(0.26992*(Wj**2))
    print(mj)
    alfaj=(1.0+ mj*(1.0-(Trj**0.5)))**2

    print(alfaj, "alfa del segundo compuesto")

    Aj=(0.45724*alfaj*Prj)/(Trj**2)
    print (Aj, "Aj")
    Bj=(0.07780*Prj)/Trj
    print (Bj, "Bj")


    #Para Energía Gibbs de exceso
    alf=0.3
    gij=-77.36
    gji=74.86
    Tij=gij/TM
    Tji=gji/TM
    Gij=cmath.exp(-alf*Tij)
    Gji=cmath.exp(-alf*Tji)
```

```
    G=((xi*xj*[((Tji*Gji)/(xi+xj*Gji))+((Tij*Gij)/(xj+xi*Gij))]))*R*TM
    print(Tij, "Tij")
    print(Tji, "Tji")
    print(Gij, "Gij")
    print(Gji, "Gji")
    print(G, "G")


    #Coeficientes de actividad
    T11=(Tji*((Gji/(xi+xj*Gji))**2))
    T12=(Tij*Gij/((xj+xi*Gij)**2))
    CA1=np.exp((xj**2)*(T11+T12))
    print(T11, 'T11')
    print(T12, 'T12')
    print(CA1, 'CA1')


    T21=(Tij*((Gij/(xj+xi*Gij))**2))
    T22=(Tji*Gji/((xi+xj*Gji)**2))
    CA2=np.exp((xi**2)*(T21+T22))

    #Cálculo del parámetro B de la mezcla

    Cw=-0.6232
    Bij=(((Bi-(Ai/(R*TM)))+(Bj-(Aj/(R*TM))))*(1-Kij))/2
    Q=(((xi**2)*(Bi-(Ai/(R*TM))))+(2*(xi*xj)*Bij)+((xj**2)*(Bj-(Aj/(R*TM)))))
    D=((xi*Ai/(Bi*R*TM))+(xj*Aj/(Bj*R*TM))+(G/(Cw*R*TM)))
    BM=Q/(1-D)
    print (Bij, "Bij")
    print(Q, "Q")
    print(D, "D")
    print(BM, "BM")

    #Cálculo para A de la mezcla

    AM=(Q*D/(1-D))*R*TM
    print(AM, "AM")
```

```
    #Coeficientes de la ecuación cúbica en la mezcla
    bm=-(1-BM)
    print(bm, "bm")
    cm=AM-(3*BM**2)-(2*BM)
    print(cm, "cm")
    dm=-((AM*BM-(BM**2)-(BM**3)))
    print(dm, "dm")


    #Algoritmo de Cardano

    #Calcular el término p
    p=cm-(bm**2)/3
    print(p, "p")
    #Calcular el término q
    q=dm-(bm*cm)/3+(2*bm**3)/27
    print (q, "q")

    #Calcular el discriminante "d"
    dis=(p/3)**3+(q/2)**2
    print(dis, "dis")


    #Condicional

    for i in dis:
        if i>0:
             A1=np.cbrt(-q/2+np.sqrt(dis))
             B1=+np.cbrt(-q/2-np.sqrt(dis))

             Z1=A1+B1-bm/3
             Z2=(-0.5)*(A1+B1)-(bm/3)+np.sqrt(-1)*((3)**(0.5))/2*(A1-B1)
             Z3=(-0.5)*(A1+B1)-(bm/3)-np.sqrt(-1)*((3)**(0.5))/2*(A1-B1)

        #print('La solución tiene 1 raíz real y 2 raíces imaginarias')
```

```
        else:
            phi=np.arccos(-q/2*np.sqrt(-27/p**3))
            Z1=2*np.sqrt(-p/3)*np.cos(phi/3)-bm/3
            Z2=2*np.sqrt(-p/3)*np.cos((phi+2*cmath.pi)/3)-bm/3
            Z3=2*np.sqrt(-p/3)*np.cos((phi+2*2*cmath.pi)/3)-bm/3

        #print('La solución tiene 3 raíces reales')



    print("Los valores de Z1 son: ", Z1)
    print("Los valores de Z2 son: ", Z2)
    print("Los valores de Z3 son: ", Z3)

    #Calculo de volumenes de vapor y líquido



    Pkpa=PM*100
    Vv=(Z1*83.14*TM)/PM
    Vl=(Z2*83.14*TM)/PM

    #print(Vv)
    #print(Vl)

    #Cálculo de Presión de saturación con Antoine
    AB=13.7819
    BB=2726.81
    CB=217.572

    AT=13.9320
    BT=3056.96
    CT=217.625

    Psati=np.exp(AB-BB/(TM-273.15+CB))
    Psatj=np.exp(AT-BT/(TM-273.15+CT))
```

```
    #Constantes de equilibrio
    ki=CA1*Psati/(PM*100)
    kj=CA2*Psatj/(PM*100)


    #Fracciones de vapor
    yi=ki*xi
    yj=kj*xj

    #Resultados en tabla

    df = pd.DataFrame()
    df['P en bar'] = PM
    df['P en Kpa exp'] = Pkpa
    df['Xi']=xi
    df['Xj']=xj
    df['yi']=yi
    df['yj']=yj
    df['Zv']=Z1
    df['Zl']=Z2
    df['Volumen vapor cm3/mol']=Vv
    df['Volumen liq cm3/mol']=Vl

    print(df)
```